



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE SULFURIZOVANÝCH POLYMERŮ PRO ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SULFURIZED POLYMERS FOR ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Svoboda

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

BRNO 2019

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Lukáš Svoboda

**ID:** 173752

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2018/19

## NÁZEV TÉMATU:

### **Příprava a charakterizace sulfurizovaných polymerů pro elektrochemické zdroje proudu**

#### **POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

Připravte vzorky sulfurizovaných polymerů metodou inverzní vulkanizace síry s různými poměry vstupních prekurzorů. Zjistěte rozpustnosti různých variant inverzně vulkanizované síry v elektrolytech a v procesních rozpouštědlech.

Na vzorcích nerozpustných ve stanovených rozpouštědlech proveďte další charakterizace, zejména změřte vodivost vzorků. Použijte rentgenovou difrakci pro potvrzení krystalografické struktury. Připravte elektrody pro články Li-S, sestavte elektrochemickou celu a proveďte základní charakterizaci pomocí galvanostatického cyklování, cyklické voltametrie a impedanční spektroskopie.

#### **DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 4.2.2019

**Termín odevzdání:** 21.5.2019

**Vedoucí práce:** Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

**Konzultant:**

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**  
*předseda oborové rady*

#### **UPOZORNĚNÍ:**

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

## ABSTRAKT

Baterie založené na lithno-sírové technologii mají potenciál ukládat několikanásobně vyšší množství energie při zachování stejné hmotnosti, než stávající lithno-iontové baterie. To je možné díky vysoké teoretické hustotě energie síry, která převyšuje hodnoty dosavadních materiálů používaných v bateriích. Tyto baterie však trpí několika nedostatky, které doposud brání praktickému využití. Využití amorfnní síry místo její krystalické formy by mohlo vést ke zvýšení životnosti a nábojové účinnosti. Jako perspektivní metoda přípravy polymerní síry se jeví inverzní vulkanizace, která zabraňuje zpětné rekrytalizaci a amorfnní formu síry stabilizuje. Cílem této práce je příprava a studium vlastností materiálů z inverzně vulkanizované síry.

## KLÍČOVÁ SLOVA

lithno-sírový, sulfurizovaný polymer, inverzní vulkanizace síry, rozpustnost, vodivost, kapacita, rentgenová difrakce, galvanostatické cyklování, cyklická voltametrie, impedanční spektroskopie

## ABSTRACT

Batteries based on lithium-sulfur technology have the potential to increase the amount of stored energy in comparison with current lithium-ion systems while maintaining the same weight. Achieving this goal is possible due to the high theoretical energy density of sulfur, which exceeds the values of other materials used in batteries. However, these batteries suffer from several failing, which still hinder the practical use. The use of amorphous sulfur instead of its crystalline form might lead to increasing of durability and charge efficiency. Inverse vulcanization of sulfur seems to be the perspective method for the preparation of polymer sulfur because it prevents its recrystallization and stabilizes amorphous sulfur. The aim of this thesis is the preparation and study of properties of materials made of inverse vulcanized sulfur.

## KEYWORDS

lithium-sulfur, sulfurized polymer, inverse vulcanization of sulfur, solubility, conductivity, capacity, X-ray diffraction, galvanostatic cycling, cyclical voltammetry, impedance spectroscopy

SVOBODA, Lukáš. *Příprava a charakterizace sulfurizovaných polymerů pro elektrochemické zdroje proudu*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119592>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ondřej Čech.

## **MOTTO**

Per aspera ad astra.

# PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Ondřeji Čechovi, Ph.D. za příjemnou spolupráci a cenné rady při zpracování méj závěrečné práce.

Děkuji i všem ostatním učitelům, kteří mě během mých studií obohatili nejen o nové znalosti a zkušenosti, ale leckdy i jiný pohled na svět.

Samozřejmě děkuji i své rodině, rodičům Jitce a Milošovi a bratru Markovi, za podporu, kterou mi poskytovali v průběhu mých studií. Vždy jste tu pro mě byli, já to vím a nikdy na to nezapomenu.

A zejména bych chtěl poděkovat svým kolegyním a kolegům, za skvělých pět let na VUT v Brně. Zažili jsme toho spolu hodně. Mnoho štěstí v budoucnu nám všem, teď už nám skripta nepomohou!

V Brně dne 21. 5. 2019

Autor

# OBSAH

<b>Úvod .....</b>	<b>9</b>
<b>1 Princip činnosti Li-S baterií.....</b>	<b>12</b>
<b>2 Sulfurizované polymery .....</b>	<b>14</b>
2.1 Kondenzační kopolymerace.....	14
2.2 Radikálová kopolymerace.....	15
2.3 Iontová kopolymerace.....	17
2.4 Inverzně vulkanizovaná síra .....	17
<b>3 Příprava kompozitů .....</b>	<b>20</b>
3.1 Kompozity z IVS a grafenových materiálů .....	20
<b>4 Mísitelnost taveniny síry s kapalnými materiály .....</b>	<b>23</b>
<b>5 Měřicí metody .....</b>	<b>24</b>
5.1 Rentgenová difraktografie .....	24
5.2 Měření konduktivity .....	25
5.3 Cyklická voltametrie.....	26
5.4 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením.....	27
5.5 Impedanční spektroskopie .....	28
<b>6 Příprava vzorků .....</b>	<b>31</b>
6.1 Použité materiály .....	31
6.2 Postup přípravy IVS.....	31
6.3 Postup přípravy elektrod.....	34
<b>7 Popis měření .....</b>	<b>36</b>
7.1 Posloupnost měření.....	36
7.2 Parametry měření .....	36
<b>8 Vyhodnocení měření.....</b>	<b>37</b>
8.1 Rozpustnost IVS .....	39
8.2 Rentgenová difraktografie IVS .....	46
8.3 Vodivost IVS .....	48
8.4 Charakterizace elektrodového materiálu .....	50
<b>9 Závěr .....</b>	<b>58</b>

<b>Literatura .....</b>	<b>60</b>
<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>66</b>
<b>Seznam tabulek .....</b>	<b>68</b>
<b>Seznam zkratek .....</b>	<b>69</b>



# ÚVOD

Ve světě moderních technologií, které se velmi rychle rozvíjejí, je stálá poptávka po vylepšování vlastností akumulátorů energie. Je to z toho důvodu, že baterie se nacházejí ve všech přenosných zařízeních, jako jsou mobilní telefony nebo nositelná elektronika. Dále jsou potřeba pro bezdrátové senzory, prvky mobiliáře chytrých měst a především pro odvětví elektrických vozů, které se v současnosti velmi rozvíjejí. Nelze opomenout ani bateriová uložení elektrické energie sloužící k vyrovnávání sítě, kdy se ukládají vzniklé přebytky a následně se spotřebovávají v době špiček. S rozvojem obnovitelných zdrojů energie bude důležitost takovýchto zařízení stoupat, protože jednou z charakteristických vlastností větrných, ale třeba i slunečních elektráren je jistá míra nehomogenity dodávek energie. Na podobném principu jsou založena menší domácí uložení, kdy domácnost ukládá vlastní vyrobenou energii pro pozdější spotřebu a stává se tak méně závislou na centrální síti.

Kromě těchto v dnešní době existujících a využívaných aplikací se naskýtají i další možnosti použití baterií. Nabízí se například zavedení elektricky poháněných vrtulníků a letadel pro přepravu osob a materiálů po vzoru elektrických aut. V dnešní době už se využívají drony pro doručování zásilek, ale jejich limitem je omezená nosnost a dolet. Právě zde se ukazuje prostor pro zlepšení vlastností současných baterií. Tím je určitá maximální kapacita baterie při dané hmotnosti a rozměrech. Právě pro využití v letecké dopravě je poměr hmotnosti ke kapacitě zásadní. Samozřejmě, že i v ostatních odvětvích, kde je zařízení mobilní, nabývá tento poměr význam, ale v případě letectví jde o klíčový prvek.

Pokud se zamyslíme nad množstvím rozmanitých aplikací baterií, které bude navíc pravděpodobně narůstat, ukazuje se další významný faktor, tím je ekologičnost jednotlivých baterií. Zde se jedná o několik různých pohledů. Jednak jak vzácné jsou materiály, ze kterých jsou baterie vyrobeny, respektive jak omezené jsou jejich potenciální zásoby. Rozhodující je také způsob jejich těžby nebo výroby a to, jak zatěžují životní prostředí. Velmi důležitá je životnost jednotlivých baterií, ta je určena množstvím cyklů, které mohou články při daném zatížení podstoupit, než dojde k přílišné degradaci materiálů a nevratnému zhoršení vlastností baterie. Aby byl pohled úplný, nelze opomenout nutnost likvidace výrobku na konci jeho životního cyklu. Zde jde především o to, aby byly baterie pokud možno co nejjednodušeji recyklovatelné, tím se snižují nároky na získávání nových surovin a také na likvidaci látek, které jsou často nebezpečné pro životní prostředí.

Nelze samozřejmě vynechat ani ekonomický pohled, protože i sebelepší řešení nemůže na trhu uspět, pokud nedokáže konkurovat ostatním technologiím cenou. A to

dokonce, i pokud se budou určité oblasti regulovat nebo subvencovat. Z dlouhodobého hlediska to může vést k úspěchu, pouze pokud se těmito kroky podpoří vývoj nebo masové rozšíření, které povede ke snížení nákladů ať už zdokonalením výroby nebo úsporami z rozsahu. V opačném případě dochází k pokřívání trhu se všemi nežádoucími důsledky.

Pro každou z výše zmíněných aplikací se samozřejmě může více hodit jiný typ baterie, který dosahuje nejlepší kombinace vlastností z hlediska technických, ekologických i ekonomických parametrů. Mezi všemi technologiemi pro ukládání energie v současné době dominují lithno-iontové (Li-Ion) baterie, které byly představeny společností SONY v roce 1991. Ostatní systémy převyšují a dominují trhu s celosvětovým podílem 63 %. Další rozvoj baterií Li-Ion je ale omezen teoretickou hustotou energie, která je 400 Wh/kg, to je nedostatečné pro uspokojení rostoucích požadavků. Potenciálním řešením je využití baterií založených na kombinaci lithium síry (Li-S), které může přinést teoretickou hustotu energie až 2600 Wh/kg. Takto vysoké hustoty energie lze dosáhnout díky kombinaci sirné katody s nábojovou hustotou 1672 Ah/kg a anody z kovového lithia s hustotou náboje 3860 Ah/kg [1].

První použití síry v elektrochemických zdrojích energie sahá do 60. let 20. století. Poprvé byl princip baterie Li-S popsán v roce 1962. Opakovatelně nabíjitelné baterie byly potom popsány v roce 1979. Jednalo se o vysokoteplotní baterie založené na kombinaci lithia a síry a sodíku se sírou (Na-S). Z důvodu nedostatečných technologií a problémů spojených s využitím síry v bateriích nedošlo k širšímu rozšíření nízkoteplotních baterií Li-S. Teprve od roku 2007 se s poptávkou po vyšší energetické hustotě baterií začala pozornost opět obracet na řešení Li-S [2; 3]. Použití síry je však problematické z důvodu její nízké měrné elektrické vodivosti  $10^{-28}$  S/m. Během cyklu také vznikají polysulfidy, které způsobují morfologické a strukturální změny, dále se tak snižuje efektivní kontakt a vodivost celé elektrody [4; 5]. Vyšší polysulfidy jsou vysoce rozpustné, migrují elektrolytem přes separátor a nevratně reagují s lithnou anodou.

Využití síry má nespornou výhodu v její široké dostupnosti, jedná se o jeden z nejvíce zastoupených prvků v horní kontinentální kůře Země. Je poměrně snadno dostupná a často vzniká jako vedlejší produkt výroby jiných látek, ročně se vyprodukuje více než 60 milionů tun elementární síry. Většina z tohoto množství se získává jako vedlejší produkt při hydrodesulfurizačním procesu v průběhu rafinace ropy, který slouží ke snížení emisí oxidu siřičitého ze spalování fosilních paliv. V některých oblastech na světě dokonce její produkce přesahuje spotřebu. Síra se používá převážně pro výrobu kyseliny sírové a hnojiv, další využití je při vulkanizaci kaučuku nebo v kosmetickém průmyslu. Ročně vzniká přebytek síry o velikosti přibližně 7 milionů tun, ta je skladována ve formě práškové síry nebo ve formě cihel, jak je ukázáno na obrázku 1. To představuje poměrně významný ekologický potenciál z hlediska využití zdrojů. Není

potřeba hledat ložiska surovin vhodných k těžbě a místo toho můžeme využít odpadní produkt z jiné výroby. Tím se značně šetří životní prostředí. Navíc, díky existujícím přebytkům síry a znalosti technologií pro její získávání, má její využití také ekonomický smysl. Zprvce její cena prudce nevzroste, pokud se na ni zaměří energetický průmysl, protože existují velké zásoby. Navíc pokud bude využití síry stoupat, mohla by být získávána i z dalších fosilních paliv, ze kterých se v současné době neextrahuje, protože by zde byl potenciál ekonomické návratnosti potřebných investic a nákladů na extrakci síry [6].



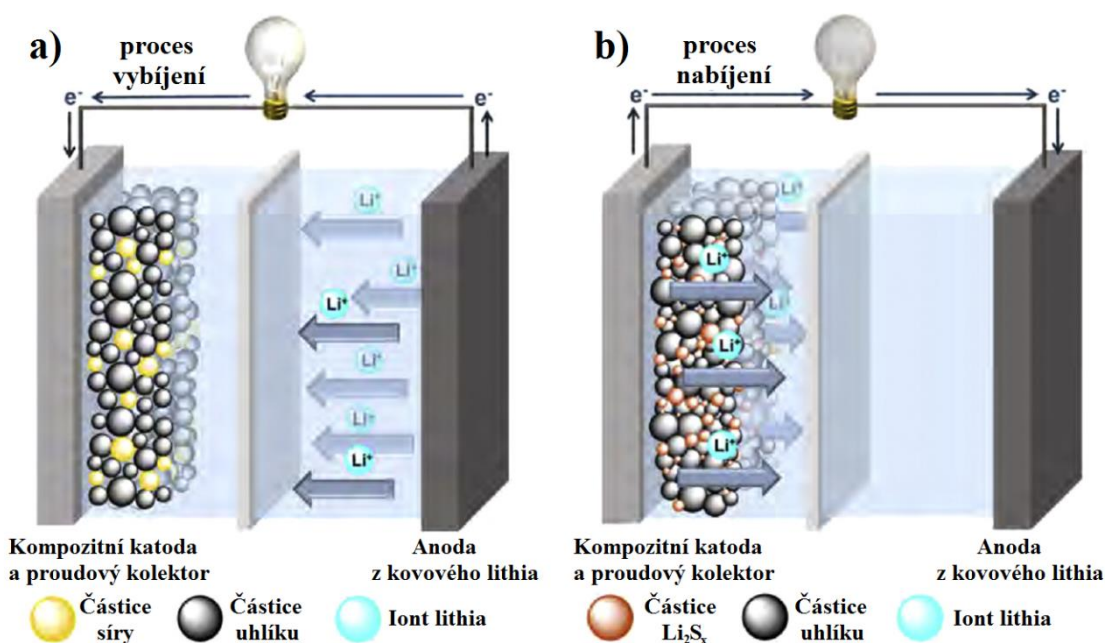
Obr. 1: Příklad uložené síry získané při rafinaci ropy [7]

Tato práce je zaměřena na problematiku přípravy materiálů z inverzně vulkanizované polymerní síry. Dosavadní výzkum ukazuje, že síra v amorfnní formě dosahuje vyšší cyklické stability a také nábojové účinnosti oproti své krystalické formě [8]. Metoda inverzní vulkanizace, kdy je polymerní síra zesíťovaná pomocí reakce se síťovadlem, jako je třeba DIB, polymerní síru stabilizuje. Nedochází tak ke zpětné rekrystalizaci, která způsobuje problémy při dalším využití materiálů s polymerní sírou. Byla zkoumána rozpustnost inverzně vulkanizované síry v elektrolytech a procesních rozpouštědlech. Na vzorcích, které byly nerozpustné, byla provedena rentgenová difraktografie pro potvrzení krystalografické struktury vzorků. Dále byla zkoumána vodivost jednotlivých materiálů. Z vybraných materiálů byly připraveny elektrody a na nich bylo provedeno měření pomocí galvanostatického cyklování s potenciálovým omezením, cyklická voltametrie a elektrochemická impedanční spektroskopie.

# 1 PRINCIP ČINNOSTI LI-S BATERIÍ

Baterie Li-S je možné vyrábět v různých tvarech a velikostech, stejně jako ostatní běžné baterie. Stejně je i vnitřní uspořádání, skládají se z pouzdra, které poskytuje mechanickou ochranu vnitřním částem a je na něm kladný a záporný kontakt. Uvnitř pouzdra jsou záporná a kladná elektroda. Většinou se jedná o anodu z kovového lithia a katodu ze sírového kompozitního materiálu. Odděluje je separátor, jenž zabraňuje zkratu, je napuštěn elektrolytem ve formě lithné soli rozpuštěné v organických rozpouštědlech, díky čemuž mohou lithné ionty procházet skrz separátor od jedné elektrody k druhé [9].

Princip funkce baterií založených na kombinaci lithia a síry je naznačený na obrázku 1.1. Při vybíjení, kdy vnějším obvodem prochází elektrony od anody ke katodě, se z anody uvolňují lithné ionty a difundují elektrolytem ke katodě. Na katodě dochází k reakci síry s lithnými ionty a elektrony, z původně cyklické nebo polymerní síry vzniká sérií redukčních reakcí  $\text{Li}_2\text{S}$ . Při nabíjení je proces opačný.  $\text{Li}_2\text{S}$  je přeměněn zpět na síru a uvolněné lithné ionty difundují opačným směrem zpět k anodě, kde jsou redukovány elektrony, které prochází vnějším obvodem od katody k anodě.



Obr. 1.1: Princip činnosti Li-S baterií a) proces vybíjení, b) proces nabíjení [9]

V nabitém stavu má Li-S baterie obvykle napětí 2,4 V. Při vybíjení prochází nejprve prvním plateau s hodnotou napětí 2,3 V. V této části vybíjecí charakteristiky dochází k redukci síry na polysulfidy vyššího řádu  $\text{Li}_2\text{S}_x$ , kde  $6 < x < 8$ . Následnou redukcí na polysulfidy nižších řádů  $\text{Li}_2\text{S}_x$ , kde  $2 < x < 4$ , baterie přechází do svého

druhého plateau s napětím 2,1 V. Depozicí finálních redukčních produktů na katodě, tedy pevných produktů  $\text{Li}_2\text{S}$  nebo případně  $\text{Li}_2\text{S}_2$ , dochází k nárůstu vnitřního odporu. Úplné vybití nastává při napětí v okolí 1,7 V [9].

Vyšší polysulfidy jsou rozpustné v elektrolytech na bázi etheru a mohou difundovat k anodě, kde dochází k nevratné reakci s lithiem a ztrátě aktivního materiálu. Reakci mezi rozpustnými polysulfidy a lithnou anodou lze zabránit přidáním  $\text{LiNO}_3$  do elektrolytu, ovšem za cenu snížení napěťového rozpětí baterie. Opakované rozpouštění a depozice reaktantů na katodě může vést k pasivaci, která zvýší vnitřní odpor baterie. Jako důsledek objemových změn při vybíjení baterie, ke kterým dochází při přeměně síry na  $\text{Li}_2\text{S}$ , vzniká mechanické poškození katody. Při neustálém namáhání katody změnou objemu musí dojít k vážnému poškození struktury a elektrickému oddělení od proudového kolektoru. To vede k další ztrátě aktivního materiálu a snížení efektivního kontaktu katodového materiálu a vodivosti celé elektrody. Tyto jevy jsou spojovány s rychlým poklesem kapacity a krátkou životností baterií Li-S [9].

Kromě problémů s vysoce rozpustnými vyššími polysulfidy a objemovými změnami, které vedou k morfologickým a strukturálním změnám, má síra sama o sobě velmi nízkou měrnou elektrickou vodivost  $10^{-28}$  S/m [4; 5].

## 2 SULFURIZOVANÉ POLYMERY

Využití elementární síry  $S_8$  pro výrobu polymerů bylo zkoumáno už ve 20. století. Nejintenzivnější pozornost byla věnována klasické polymeraci (ROP), při které dochází k otevření řetězce kosočtverečné  $\alpha$ - $S_8$  po zahřátí na teplotu 159 °C. Kosočtverečná krystalická  $\alpha$ - $S_8$  struktura síry je za normálních podmínek její nejstabilnější forma. Při jejím zahřátí na 95 °C dochází ke změně struktury na jednoklonnou  $\beta$ - $S_8$ , ta při teplotě 119 °C přechází do taveniny [10; 11]. Pokud se pokračuje v ohřevu, roztavená síra rovnoměrně polymeruje při teplotě nad 159 °C [12]. Rovnovážná polymerace vede ke vzniku směsi  $S_8$ , jiných cyklických monomerů síry a polymerní síry. Koncentrace polymerní formy se zvyšuje s teplotou a nejvyšší koncentrace, zhruba 40 hm. %, dosahuje přibližně při 240 °C [13; 14]. I když se polymerní síra velmi snadno vytváří z elementární síry  $S_8$  procesem ROP, nejedná se o vhodný způsob výroby. Je to z důvodu chemické nestability výsledného produktu, protože koncové atomy síry podporují depolymeraci zpět na cyklickou monomerní síru. Bylo však zjištěno, že pokud se výsledná tavenina rychle ochladí, je možné zachovat polymerní síru po delší dobu, po kterou je teplota udržována pod teplotou skelného přechodu. Při vyšších teplotách se amorfni směs stává elastickou a rychle krystalizuje [15]. Stabilizace polymerního řetězce může být provedena zakončením konců řetězce za vzniku krystalického materiálu, potom je materiál odolnější [9].

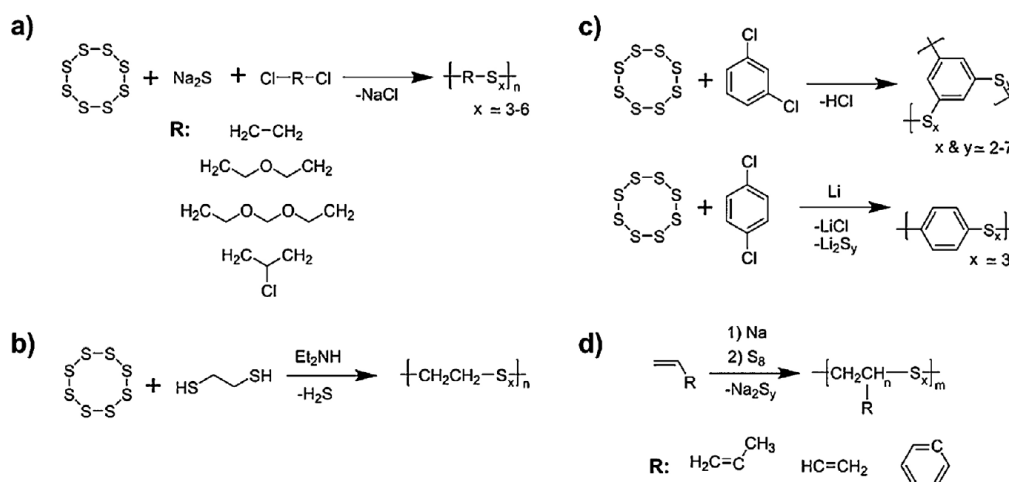
Pro zlepšení vlastností výsledného materiálu, především vyšší chemické stability a lepších termomechanických vlastností, byly zkoumány jiné postupy výroby. Z nich vzešly metody syntézy polysulfidů, tedy polymerních materiálů s vysokým obsahem síry, které jsou strukturně podobné polymerní síře, avšak se zlepšenou stabilitou a možnostmi zpracování. Pro syntézu polysulfidů byla použita řada kopolymeračních způsobů přímo z elementární síry [9].

### 2.1 Kondenzační kopolymerace

První syntézu polysulfidů s vysokým obsahem síry pomocí polykondenzační reakce  $\alpha,\omega$ -alkylhalogenidů a anorganických polysulfidů popsali Patrik a Mnookin. Výsledkem procesu byl vznik gumy s vysokou molekulovou hmotností a dobrou odolností vůči rozpouštědlům a opotřebení [16]. Jak je ukázáno na obrázku 2.1a, bylo využito emulzní kondenzační polymerace mezi vodnými roztoky polysulfidu a alkylhalogenidů. Obsah síry bylo možné v průběhu procesu regulovat. Tyto materiály se používají jako tmely nebo pojiva [9].

Prohloubením těchto poznatků byly nalezeny další metody. Autoři Bordoloi a kolektiv uskutečnili katalyzované reakce mezi sírou a dithioly za účelem generování

polymeru reakcí thiolové vazby zobrazené na obrázku 2.1b. Zesíťené či lineární polysulfidy byly vytvořeny tepelně nebo alkalickým kovem iniciovanou reakcí mezi sírou a 1,3-dichlorbenzenem nebo 1,4-dichlorbenzenem, obrázek 2.1c. Lineární materiály s vysokou molekulovou hmotností jsou důležité termoplasty, které mají vynikající tepelnou stabilitu a odolnost proti rozpouštědlům. Další autoři pod vedením Catala demonstrovali dvoustupňovou kopolymeraci. V první fázi proběhne oligomerizace vinylických komonomerů iniciovaných opět alkalickým kovem, následuje reakce se sírou. Princip reakce je ukázán na obrázku 2.1d [9].



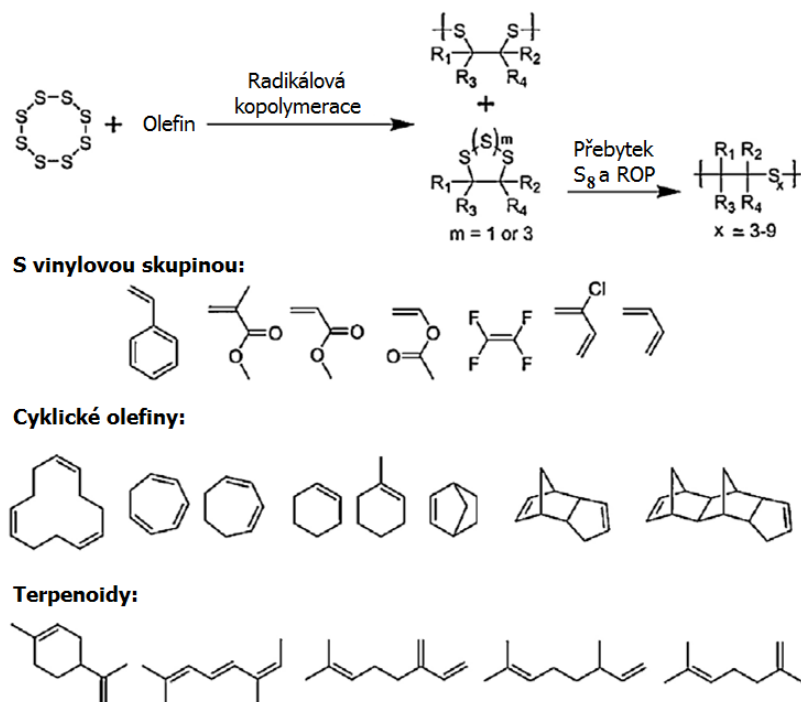
Obr. 2.1: Příklady kondenzačních kopolymeračních reakcí tvořících polysulfidy [9]

## 2.2 Radikálová kopolymerace

Další metoda pro tvorbu polysulfidů s vysokým obsahem síry je kopolymerace volnými radikály. Reakce probíhá mezi sírou a různými nenasycenými molekulami, jak je ukázáno na obrázku 2.2. Příkladem těchto molekul mohou být ty s vinylovou skupinou jako styren, methylmethakrylát, methylakrylát, vinylacetát, tetrafluorethylen, 2-chloropren či butadien. Dále mezi ně patří cyklické olefiny jako cyklododeka-1,5,9-trien, cyklohepta-1,3,5-trien, cyklookta-1,3-dien, dicyklopentadien a tricyklopentadien. Poslední skupinou jsou terpenoidy jako 2,6-dimethylokta-2,4,6-trien, 7-methyl-3-methylenokta-1,6-dien, 3,7-dimethylokta-1,6-dien nebo 2,6-dimethylhepta-1,5-dien [9].

Při kopolymeracích prováděných v roztoku při teplotách mezi 60 °C a 90 °C, které se běžně používají pro radikálové polymerace látek s vinylovou skupinou, působí  $\text{S}_8$  jako inhibitor. Vysoká míra přenosu řetězce na síru spojená s nízkou rychlostí reakce mezi sírovým radikálem a vinylovou skupinou vedla u většiny materiálů k nízkému obsahu síry, často méně než 10 hm. %. Pro tvorbu materiálů s vyšším obsahem síry a vyšší molekulovou hmotností byly zkoumány metody hromadné kopolymerace s vyšším poměrem reaktivity monomerů ve srovnání s experimenty založenými na roztoku.





Obr. 2.2: Schéma demonstrující radikálovou kopolymeraci syntézy polysulfidů [9]

V článku autora Currella a kolektivu byly zkoumány hromadné reakce mezi roztavenou sírou a několika olefinickými komonomery při různých teplotách. Odhalili, že výsledné kopolymery mají střední molekulovou hmotnost, ale obsahují vysoké hmotnostní procento nezreagované síry, která následně krystalizovala a vedla ke změně vlastností materiálu. Zjistili však, že použití monofunkčního komonomeru, například styrenu, prodlužuje reakční dobu při vysokých teplotách nad 140 °C a dochází k významnému snížení molekulové hmotnosti způsobené depolymerací na volných koncích radikálových řetězců [17]. Práce jiných autorů ukázaly, že použití vyšších monomerů, například dicyklopentadienu, vede ke stabilním kopolymerním materiálům, které jsou rozpustné v sirouhlíku (CS<sub>2</sub>). Materiálové zkoumání odhalilo, že při 140 °C vznikaly lineární polymerní mikrostruktury s nižším obsahem nezreagované síry oproti materiálům z monofunkčních olefinů. Při zahřátí nad 150 °C se část reakční směsi stala nerozpustná v CS<sub>2</sub> v důsledku zesíťování [18]. Při teplotách nad 140 °C byla ale také zjištěna tvorba sulfanu (H<sub>2</sub>S) a degradace polymeru [17].

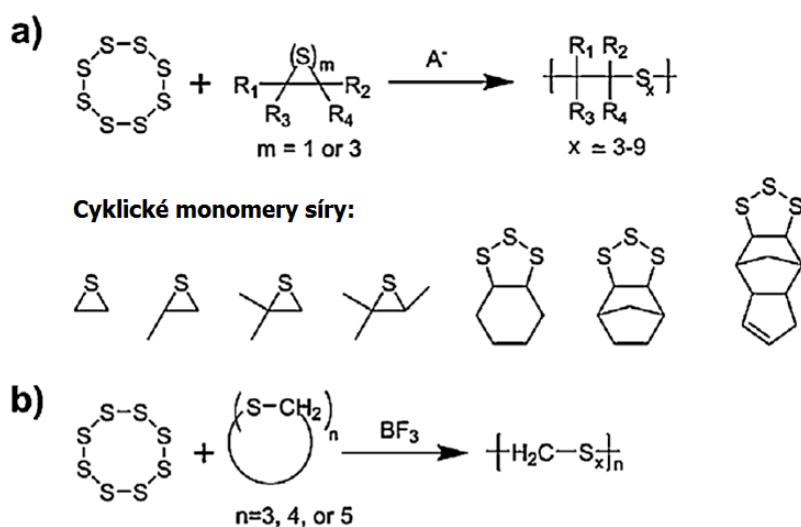
Metoda radikálové kopolymerace byla historicky komplikována neúplnou reakcí vstupní síry, následnou depolymerací a také tvorbou H<sub>2</sub>S. Navzdory tomu však výzkum v této oblasti položil základy pro reakce síry S<sub>8</sub> s monomery s vinylovou skupinou, které byly později využity při procesu inverzní vulkanizace síry (IVS) [9].



## 2.3 Iontová kopolymerace

Velmi častým vedlejším produktem radikálové kopolymerace síry s olefiny byly malé molekuly obsahující síru, jako například tri- a pentathia-cyklické deriváty. Tyto molekuly a jiné cyklické sulfidy snadno kopolymerovaly s elementární sírou při aniontových podmínkách za vzniku lineárních polysulfidů, jak je ukázáno na obrázku 2.3a [19]. Klíčový objev v této oblasti učinili autoři Penczek a Duda s kolektivy. Obsah síry v těchto kopolymerech může být upraven změnou poměru vstupních komonomerů a teploty [20; 21]. Bylo zjištěno, že kopolymery s nižším obsahem síry jsou rozpustné v tradičních organických rozpouštědlech (například v toluenu nebo chloroformu), zatímco kopolymery s vysokým obsahem síry jsou rozpustné pouze v CS<sub>2</sub>. Výsledné materiály byly amorfni, žluté barvy a buď gumové, nebo sklovité povahy [9].

Kopolymerace síry je možná i za kationtových podmínek. Schmidt s kolektivem demonstrovali hromadnou kationtovou kopolymeraci za působení Lewisovy kyseliny (BF<sub>3</sub>), která umožnila otevření kruhu S<sub>8</sub> a reakci s komonomery, obrázek 2.3b. Polykrystalický polymer byl bezbarvý a částečně se rozkládal při tavení [22].



Obr. 2.3: a) Aniontová; b) Kationtová kopolymerace S<sub>8</sub> s cyklickými monomery síry [9]

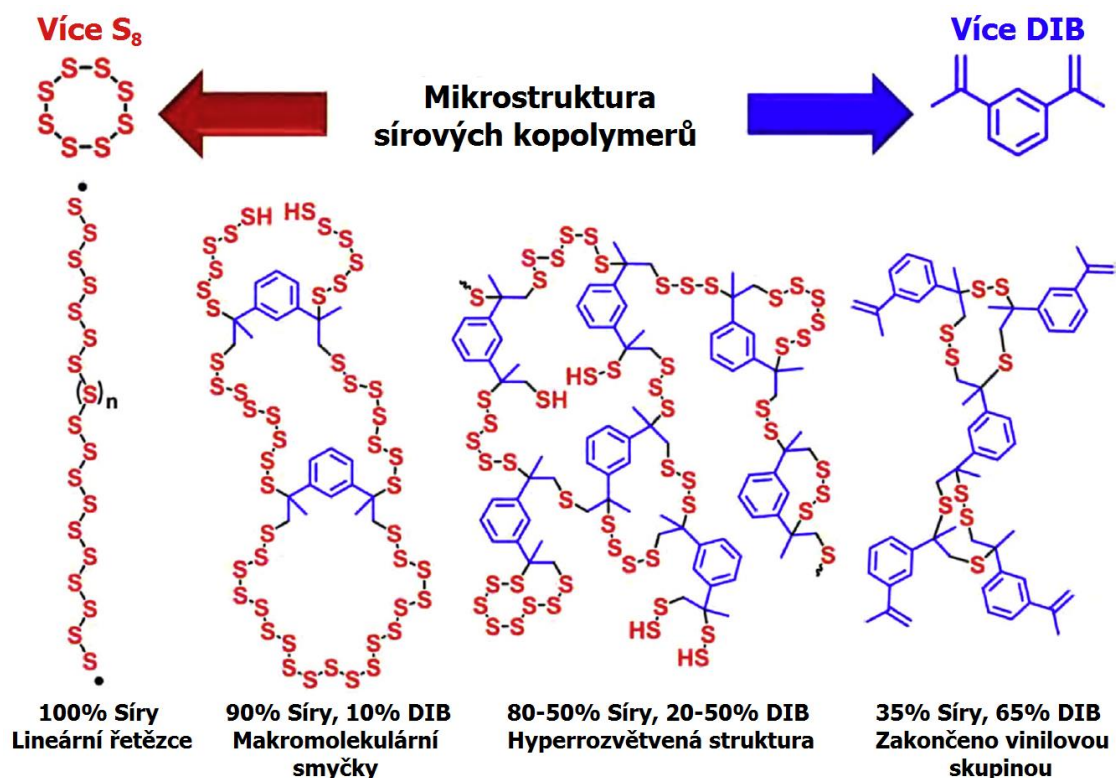
## 2.4 Inverzně vulkanizovaná síra

Při hromadné výrobě polymerů síry pomocí radikálové kopolymerace se ukázala potřeba zahřát směs v průběhu výroby na vysokou teplotu, přibližně 185 °C, aby došlo k rovnoměrné tvorbě sírových radikálů. To značně omezilo výběr možných vinylových komonomerů, které se při těchto teplotách neodpařují. Například komonomer divinylbenzen (DVB) s teplotou varu 195 °C tuto podmínku splňuje, ale ukázalo se, že při hromadné výrobě jsou reakce s ním obtížně kontrolovatelné a reprodukovatelné [9].

Metodu, která vyřešila dosavadní problémy, vyvinuli Griebel, Pyun a kolektiv. Jedná se o takzvaný proces inverzní vulkanizace. Při konvenční vulkanizaci jsou polydieny zesíťovány malým množstvím síry za vzniku syntetického kaučuku. Naopak při inverzní vulkanizaci se polymerní síra stabilizuje proti depolymeraci a cyklizaci kopolymerací velkého množství síry s malým množstvím malého molekulového dienu. Autoři použili pro reakci s  $S_8$  1,3-diizopropenylbenzen (DIB) s teplotou varu 231 °C. To umožnilo získat polymer s vysokým obsahem síry bez použití rozpouštědel a s levnými výchozími materiály. Jeho uspořádání bylo poly(S-r-DIB), kde r značí náhodnost v uspořádání. IVS umožnila jednoduchou kontrolu složení a změnu termomechanických vlastností výsledného materiálu díky změně poměru vstupních materiálů [6].

Při zkoumání různých poměrů vstupních látek byly v poly(S-r-DIB) při nižší koncentraci DIB (0 – 15 hm. %) zjištěny semikrystalické materiály, zatímco při vyšších koncentracích DIB (20 – 65 hm. %) byly získány zcela amorfní polymery. Současně s tím se zvýšila teplota skelného přechodu. Zároveň bylo zjištěno, že se jedná o termoplastické kopolymery, které nebyly zesíťovány [6]. Jak je ukázáno na obrázku 2.4, změna vstupních poměrů  $S_8$  a DIB vedla také ke vzniku odlišných mikrostruktur kopolymerů, protože vyšší obsah DIB zvýšil stupeň větvení. Jak už bylo uvedeno dříve, klasický ROP  $S_8$  vedl ke vzniku lineární polymerní síry, která depolymerovala zpět na cyklické monomery. Oproti tomu kombinací  $S_8$  a DIB bylo dosaženo zavedení větvících míst, což byl prostředek k potlačení depolymerace pomocí polysulfidových smyček a thiolových skupin na konci řetězců. Při koncentraci DIB 10 hm. % byly zjištěny delší polysulfidové smyčky. Při koncentraci DIB mezi 20 až 50 hm. % už vznikaly velmi rozvětvené kopolymery [9].

Zvláštností v procesu IVS je, že monomery vstupující do procesu mají svoji charakteristickou minimální a maximální teplotu, za které mohou tvořit polymer. DIB a ostatní podobné látky mají poměrně nízkou maximální teplotu, která termodynamicky zabraňuje tvorbě polymeru nad teplotou 66 °C. Stejně tak elementární síra má omezující minimální teplotu 159 °C. Společně však tyto látky dobře kopolymerují při zvýšených teplotách. Předpokládá se, že rostoucí řetězce zakončené radikály DIB podporují křížové napojení na  $S_8$ , díky nízké maximální teplotě pozorované v polymeracích bez DIB radikálů [6].



Obr. 2.4: Schematické znázornění mikrostruktury polymeru s různým poměrem  $S_8$  a DIB [9]

Zkoumáním poly(S-r-DIB) kopolymerů bylo zjištěno, že tyto materiály se snadno taví a roztok lze zpracovávat do široké škály forem. Perspektivní vlastností IVS je možnost přípravy kapalně prepolymerové pryskyřice s vysokým obsahem síry, kterou je možné nalít do různých forem a následně vytvrdit. Proces IVS lze v podstatě provést s kteroukoliv di- nebo multivinyllovým nebo alkynylovým komonomerem, jenž může reagovat pomocí thiolové vazby a je mísitelný v kapalně síře [6; 23; 24].

Navazující práce kolektivu, který vedl Dirlam, ukázala, že funkční skupiny lze do inverzně vulkanizované síry (IVS) zavést i pomocí kopolymerace s funkčními styreny. Testovali přidání styrenové sloučeniny s připojeným 3,4-propylenoxydithiofenem (Sty-ProDOT) k  $S_8$  a DIB pro získání chemicky stabilního a rozpustného lineárního kopolymeru. Výsledný terpolymer byl potom nanesen na substrát oxidu india a cínu a elektropolymerován za účelem přípravy navzájem propojených sítí poly(S-r-DIB) a poly(ProDOT). Následná cyklická voltametrie a elektrochemická impedanční spektroskopie vytvořených vrstev zjistila výrazný nárůst elektrické vodivosti. Toto zjištění předvedlo užitečnost tandemové IVS pro získání jedinečných materiálů s požadovanými vlastnostmi poly(S-r-DIB), ale s více funkčními skupinami zabudovanými do polymeru [25].

### 3 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ

Sekundární články Li-S trpí několika nedostatky, které je potřeba vyřešit, než bude možno přejít k jejich masovému rozšíření. Jedná se zejména o rychlou ztrátu kapacity a tím způsobenou krátkou životnost článků. Tyto jevy jsou spojovány s rozpouštěním aktivního materiálu síry z katody do elektrolytu a mechanickým poškozením kompozitní katodové struktury. Rozpouštění aktivního materiálu je způsobeno rozpustností vyšších polysulfidů  $\text{Li}_2\text{S}_x$ , kde  $6 < x < 8$ , v elektrolytech, které jsou obvykle na bázi etheru. Rozpustné polysulfidy jsou schopné difundovat z katody přes separátor a mohou reagovat s lithnou anodou za vzniku nerozpustných vrstev na povrchu lithia, čímž dochází k nevratné ztrátě aktivního materiálu [26].

Reakci mezi rozpustnými polysulfidy a lithnou anodou lze zabránit přidáním  $\text{LiNO}_3$  do elektrolytu, ovšem za cenu snížení napěťových mezí baterie [27]. Opakované rozpouštění a depozice reaktantů na katodě může vést k pasivaci, která zapříčiňuje zvýšení vnitřního odporu. Objemové změny aktivního materiálu během přeměny síry na  $\text{Li}_2\text{S}$  při vybíjení dosahují až 80 % a způsobují mechanické poškození katody. Při neustálém namáhání katody změnou objemu musí dojít k vážnému poškození struktury a elektrickému oddělení od proudového kolektoru. To vede k další ztrátě aktivního materiálu. Obě příčiny ztráty aktivního materiálu vedou k poklesu kapacity a brzkému selhání baterie [9].

Jako vhodné řešení uvedených problémů se jeví příprava kompozitních materiálů, které povedou k omezení rozpouštění vyšších polysulfidů do elektrolytu a zároveň budou lépe odolávat objemovým změnám při cyklování baterií. V následující části bude představeno dosavadní poznání v oblasti přípravy kompozitů z IVS a grafenových materiálů.

#### 3.1 Kompozity z IVS a grafenových materiálů

Dosavadní výzkum se věnoval především přípravě kompozitů z grafenu a elementární síry nebo grafenu a síry v polymerním stavu vzniklé klasickou polymerací [9; 27; 28; 29]. Využívání polymerní síry připravené metodou IVS je poměrně novou záležitostí a na téma přípravy kompozitů z IVS a grafenových materiálů nebylo doposud publikováno mnoho prací.

V práci autorů Sun a kolektiv byl připraven kopolymer při hromadné kopolymeraci z 1,3-diethynylbenzenu (DEB) a  $\text{S}_8$ , čímž vznikla navzájem propojená síť, kterou využili jako aktivní materiál katody. Výsledný kopolymer mohl být připraven také v přítomnosti sazí, o kterých se autoři domnívali, že jsou začleňovány do sítě v průběhu formování kopolymeru a následně mohou zvýšit výkon baterie. Při testování články

dosahovaly dobré stability při cyklování proudem 1 C v rámci 500 cyklů, po kterých článek dosahoval specifické kapacity 504 Ah/kg [30].

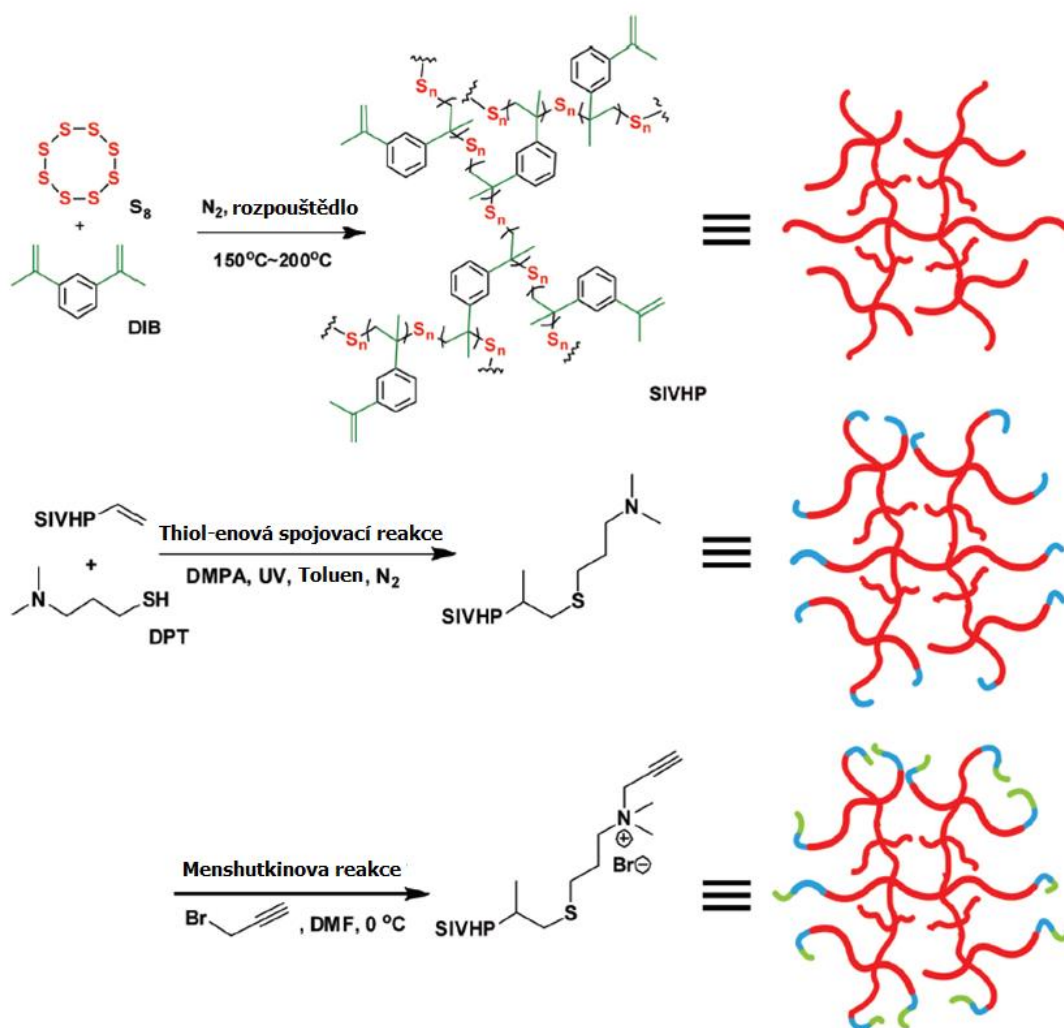
Autoři Ding a kolektiv připravili kompozit z amorfnní síry a porézního uhlíku následujícím způsobem. Nejprve připravili metodou difúze taveniny kompozit ze sazí a elementární síry v poměru 30:70 hm. %. Oba materiály společně rozemleli a poté zahřívali na teplotu 155 °C po několik hodin. Poté provedli kopolymeraci, kdy do autoklávu vložili 100 mg kompozitu z předešlého procesu a přidali 1 ml DIB, směs zahřívali na teplotu 190 °C po různou dobu. Výsledný materiál dosahoval při měření v porovnání s kompozitem z elementární síry lepších parametrů. Nanostruktura kompozitu s IVS umožňovala velkou elektronovou i iontovou vodivost, omezovala rozpustnost polysulfidů a potlačovala nevratnou depozici nerozpustných produktů vzniklých při vybíjení [31].

Skupina autorů pod vedením Yamabuki připravila několik kompozitů z IVS zesíťovaných pomocí 10-undecen-1-olu (UDOL). Produkt kopolymerace rozpustili v tetrahydrofuranu (THF), přidali saze a míchali po jednu hodinu, následně THF odstranili. Elektrody z kompozitního materiálu vykazovaly vysokou vybíjecí kapacitu při prvním cyklu a nízkou výkonnost při cyklování konstantním proudem. Druhý kompozit syntetizovali z prvního, kdy do jeho disperze v n-hexanu v argonové atmosféře po několik hodin kapali hexamethylen diisokyanát (HDI), n-hexan byl následně odpařen. Takto připravený materiál pro elektrodu zlepšil zachování kapacity měřených článků [32].

Kompozit založený na kombinaci IVS a redukovaném oxidu grafenu (rGO) připravili autoři Ghosh a kolektiv. Velmi zajímavým faktem na této práci je využití odpadního produktu ze zemědělství pro získání síťovadla. IVS připravili roztavením elementární síry v olejové lázni a zahřátím na 185 °C, kdy k ní přidali kardanol benzoxazin tak, aby látky byly v poměru 90:10 hm. %. Za stálého míchání ohřívali směs 10 minut. Po vychladnutí 1,46 g kopolymeru dispergovali v THF pomocí ultrazvuku po dobu jedné hodiny. Následně přidali 37,5 mg rGO a pokračovali další 2 hodiny v dispergování pomocí ultrazvuku. Rozpouštědlo bylo odstraněno ve vakuu. Články s tímto kompozitním materiálem vykazovaly po 100 cyklech při proudovém zatížení 0,2 A/g specifickou kapacitu přibližně 975 Ah/kg a pokles kapacity o 0,15 % na jeden cyklus byl stabilní přes 500 cyklů se zatížením 2 A/g [33].

Velmi zajímavou práci zabývající se přípravou kompozitního materiálu s grafenem publikovali autoři Wei a kolektiv. V práci syntetizovali ve vodě rozpustný produkt IVS, je však nutné zmínit, že se jednalo o značně komplikovaný proces výroby, který je naznačen na obrázku 3.1. Při IVS pro získání kopolymeru použili DIB. Míchání a zahřívání probíhalo v rozpouštědle, například chloroformu nebo toluenu, a v dusíkové atmosféře. Výsledný produkt byl podroben thiol-enové spojovací reakci

s 3-(dimethylamino)-1-propanethiolem (DPT) a 2,2-dimethoxy-2-phenyl-acetophenonu (DMPA) v toluenu za působení UV záření a v dusíkové atmosféře. Následovala Menshutkinova reakce v dimethylformamidu (DMF) při nulové teplotě, která vytvořila ve vodě rozpustný kopolymer. Výsledný produkt byl následně zpracován pomocí inkluze s oxidem grafenu (GO) na nanokompozitní materiál pro katodu baterií Li-S. Bylo zjištěno, že výsledný materiál dosahuje lepších výsledků než kontrolní materiál připravený ze síry a grafenu. Z počáteční kapacity přibližně 1200 Ah/kg po 400 cyklech nenastal výrazný propad. Navíc byl nanokompozit schopný pracovat za různých podmínek [34].



Obr. 3.1: Postup syntézy ve vodě rozpustného sulfurizovaného polymeru [34]

## 4 MÍSELNOST TAVENINY SÍRY S KAPALNÝMI MATERIÁLY

Síra se taví při poměrně nízké teplotě 119 °C za vzniku kapaliny s nízkou viskozitou. Roztavená síra je nemísitelná s většinou běžných organických činidel, které tvoří dvoufázové směsi, zjistilo se však, že omezené množství chemických látek je mísitelných s roztavenou S<sub>8</sub>, která je cyklická a nepolární. Patří sem planární aromatické sloučeniny, některé aminy, sulfid uhličitý (CS<sub>2</sub>) a také některé iontové kapaliny [35; 36].

Dle dostupné literatury je možné definovat tři charakteristická pravidla pro kapaliny mísitelné s taveninou síry. Zaprvé, aromatické uhlovodíky nebo lineární uhlovodíky s konjugovaným systémem dvojných vazeb jsou většinou mísitelné s taveninou síry v širokém rozsahu koncentrací. Zadruhé, pokud se v molekule nachází polární skupina a to i na aromatických molekulách, tato skupina obecně zabraňuje mísitelnosti nad 1 % koncentrací. Za třetí, bylo zjištěno, že roztavená síra je chalkogenofilní, ale také kyslíko-fobní a nerozpouští snadno molekuly obsahující atomy kyslíku i přesto, že identické molekuly obsahující síru jsou s taveninou síry mísitelné [9].

Tyto tři trendy lze považovat za poměrně stabilní. Oproti tomu jsou zde další, s taveninou síry mísitelné látky, ke kterým nelze přiřadit obecné pravidlo. Některé sloučeniny, jako je třeba oligomer polyethylenglykol s nízkou molární hmotností, jsou mísitelné s kapalnou sírou. V některých případech lze mísitelnost usnadnit zahříváním směsi nad teplotou tavení síry, díky tomu mohou vzniknout jednofázové roztoky, nicméně po ochlazení směsi nastává rychlé srážení S<sub>8</sub> [9].

## 5 MĚŘICÍ METODY

### 5.1 Rentgenová difraktografie

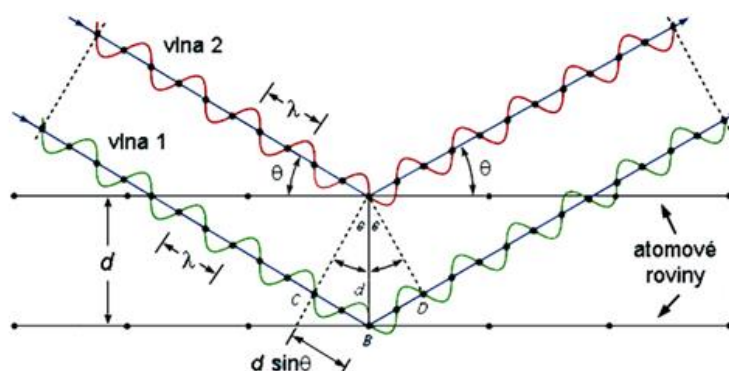
Rentgenová difraktografie neboli rentgenová difrakční analýza (XRD) se používá pro stanovení mikrostruktury krystalických látek pomocí difrakce rentgenového záření na krystalové mřížce. Pokud je známo spektrum, které je pro látky charakteristické, lze metody také použít k ověření, že daná látka má požadovanou strukturu. Je také možné zjistit přítomnost krystalických látek v látce na první pohled amorfní, neboť amorfní látka má také typickou odezvu bez charakteristických píků, které přísluší právě případným krystalickým příměsím [37].

Při měření se využívá Thomsonova odrazu, kdy dopadající záření absolvuje elastickou kolizi s orbitalovým elektronem. Foton záření, v tomto případě RTG, po nárazu do elektronu neztrácí žádnou energii, dojde tedy k zachování jeho vlnové délky, a změní se pouze směr záření. Tento jev se nazývá difrakčním jevem. Pro měření se vzorek umísťuje do goniometru, což je zařízení udržující požadovaný úhel mezi zdrojem rentgenového záření, vzorkem a detektorem záření po celou dobu měření. V průběhu měření totiž dochází k vzájemnému pohybu částí tak, aby se mohl proměřit celý požadovaný úhel a získalo se celé spektrum vzorku [37].

Pro vyhodnocení měření se používá počítačový software, který na základě zaznamenaného úhlu a známé vlnové délky záření dokáže určit vzdálenost atomových rovin. Braggova rovnice, která dává tyto proměnné do vztahu, vypadá takto:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1)$$

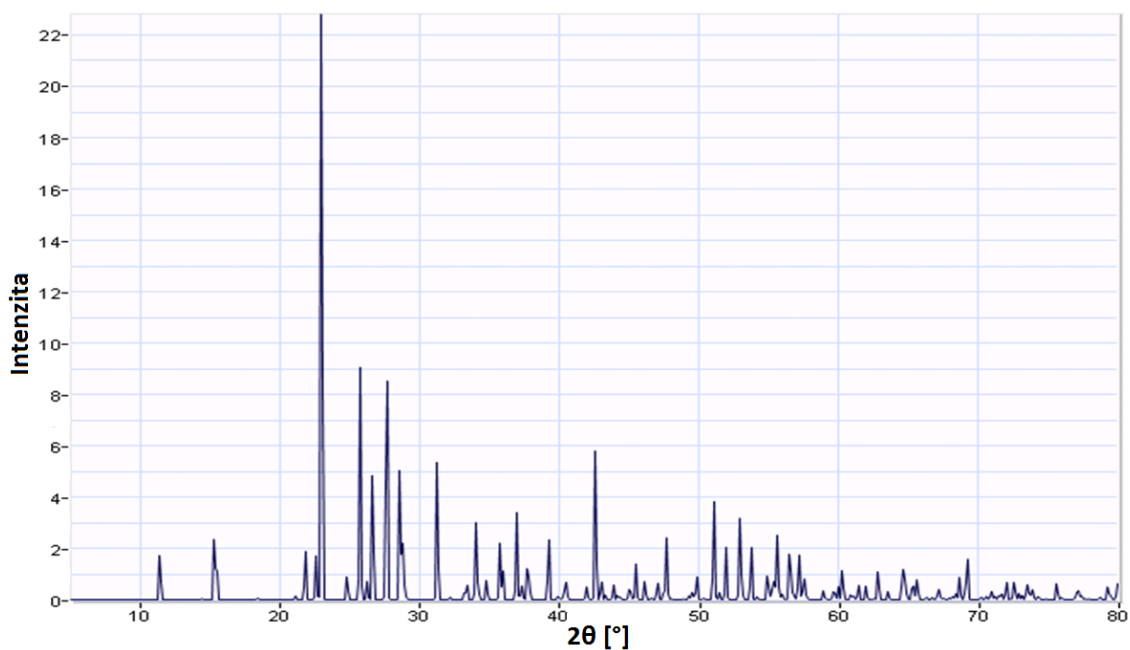
Kde  $\lambda$  je vlnová délka záření,  $n$  je řád difrakce,  $\theta$  značí Braggův úhel a  $d$  označuje vzdálenost rovin, od kterých se odráží vlny, mezi kterými dochází k interferenci. Vše je znázorněno na obrázku 5.1 [37].



Obr. 5.1: Difrakce záření na dvojvrstvě



V rámci práce je rentgenové difrakční analýzy použito právě pro zjištění, zda se v připravených vzorcích nenachází krystalická síra. K tomu bylo využito známého spektra krystalické síry z online knihovny Crystallographic Open Database, se kterou bylo naměřené spektrum pomocí vyhodnocovacího programu porovnáváno. Toto rentgenové difrakční spektrum síry je zobrazeno na obrázku 5.2.



Obr. 5.2: Rentgenové difrakční spektrum krystalické síry [38]

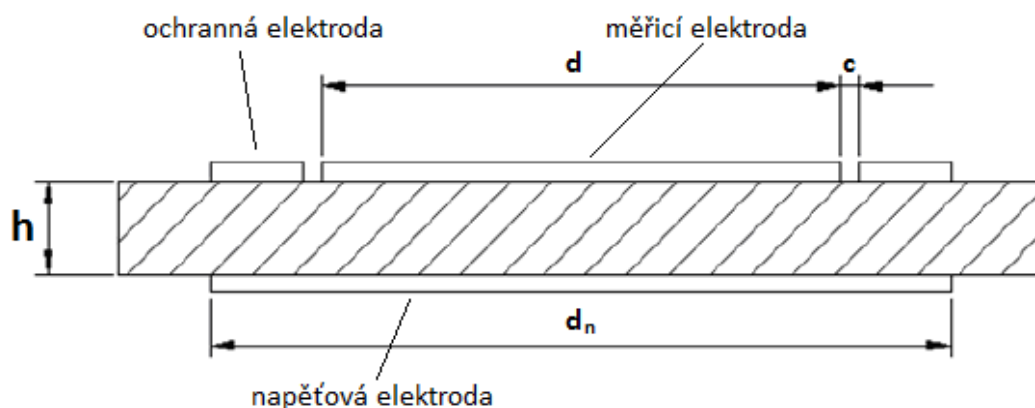
## 5.2 Měření konduktivity

Stanovení konduktivity se často převádí na určení rezistivity. Mezi těmito veličinami je jednoduchý vztah

$$\sigma_V = \frac{1}{\rho_V}, \quad (2)$$

kde  $\sigma_V$  označuje konduktivitu a  $\rho_V$  rezistivitu [39].

Měření probíhá formou stanovení prvků ekvivalentního náhradního schématu kondenzátoru, jehož dielektrikem je zkoumaný vzorek. Pro měření se vzorek ve tvaru destičky umísťuje obvykle do tříelektrodového systému. Ten je tvořen dvěma elektrodami kruhového tvaru, měřicí a napěťovou, a třetí ochrannou elektrodou ve tvaru mezikruží. Uspořádání systému je na obrázku 5.3. Použití ochranné elektrody snižuje vliv okrajové a zemní kapacity měřicí elektrody a vylučuje vliv povrchového svodu [40].



Obr. 5.3: Třielektrodový rovinný systém [40]

Měřením se zjišťuje vnitřní odpor  $R_v$ . Pomocí něj, parametrů elektrodového systému a tloušťky měřeného vzorku  $h$  se dá vypočítat vnitřní rezistivita

$$\rho_v = \frac{S_{ef}}{h} R_v. \quad (3)$$

$S_{ef}$  označuje efektivní plochu měřicí elektrody, která je určena elektrodovým systémem

$$S_{ef} = \frac{\pi(d + c)^2}{4}, \quad (4)$$

kde  $d$  je průměr měřicí elektrody a  $c$  je velikost mezery mezi měřicí a ochrannou elektrodou. Z kombinace rovnic 2 až 4 je poté možné vypočítat konduktivitu [40].

### 5.3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV) náleží do skupiny potenciodynamických metod a vychází z polarografie. Je to základní metoda pro elektrochemickou charakterizaci materiálů. Jejím principem je získávání kvalitativních informací o elektrodových dějích, především kinematických parametrů. V průběhu měření se lineárně rozmítá napětí na stacionární pracovní elektrodě článku a zaznamenává se proudová odezva. Ta charakterizuje přenos náboje mezi pracovní a pomocnou elektrodou. Základními parametry voltametrického měření jsou dolní a horní mez rozmítání potenciálu na pracovní elektrodě, počet cyklů a rychlost přeběhu potenciálu. Pro něj platí následující vztah

$$\frac{\partial E}{\partial t} = v = \text{konst}, \quad (5)$$

kde  $E$  značí elektrický potenciál elektrody,  $t$  je čas a  $v$  je rychlost přeběhu potenciálu [41].

Vztah



popisuje vratnou elektrodovou reakci, R označuje redukci, O je symbol pro oxidaci a  $n$  je počet vyměněných elektronů. V každém bodě voltametrické křivky musí povrchová koncentrace elektroaktivní látky splňovat Nernstovu rovnici

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_o}{c_r}, \quad (7)$$

kde  $E_{1/2}$  označuje půlvlnný potenciál,  $T$  je termodynamická teplota,  $R$  je molární plynová konstanta,  $F$  je Faradayova konstanta,  $c_o$  a  $c_r$  jsou koncentrace oxidované a redukované látky [41].

## 5.4 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Metoda galvanostatického cyklování s potenciálovým omezením (GCPL) slouží především ke stanovení ampérhodinové kapacity elektrody, respektive kapacity aktivního materiálu, ze kterého je měřená elektroda vyrobena. Jedná se o opakované nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem s možným omezením potenciálu v nabíjecí i vybíjecí části. Potenciálové omezení definuje mezní napětí článku v nabitém a vybitém stavu. Společně s nabíjecím a vybíjecím proudem se jedná o hlavní omezující podmínky galvanostatického cyklování. Omezení časů nabíjení a vybíjení a celkového náboje mohou být další podmínky [41].

Nábojová kapacita článku je určena rovnicí

$$Q = \int_0^t I(t) dt. \quad (8)$$

Protože v průběhu měření se porovnávají elektrody s různým množstvím aktivního materiálu, definuje se měrná kapacita  $Q_{\text{měr}}$ , kterou vypočteme vydělením kapacity elektrody hmotností aktivního materiálu  $m_{\text{aktiv}}$

$$Q_{\text{měr}} = \frac{Q}{m_{\text{aktiv}}}. \quad (9)$$

Ke kapacitě zkoumané elektrody se často vztahují i proudy použité k nabíjení a vybíjení. Vzniká tak nová jednotka označovaná jako C, hodnota 1 C odpovídá proudu v ampérech, který nabije článek na plnou kapacitu za jednu hodinu. Jedná se tedy o proud v ampérech, který se rovná ampérhodinové kapacitě článku [41].

Vyhodnocení dat může probíhat v časové rovině, ve které se zobrazuje průběh napětí na článku v čase, spíše se ale používají nabíjecí a vybíjecí charakteristiky, to je závislost dodaného nebo odebraného náboje na napětí článku. Takto se dá dobře zobrazit tendence ampérhodinových kapacit elektrody v jednotlivých cyklech a poloha případných plateau.

Pokud se v průběhu testování sady galvanostatických cyklů bude postupně zvyšovat velikost vybíjecího proudu, umožní to zkoumat závislost mezi dodaným nábojem a velikostí proudu. Jedná se o zátěžový test. Mezi hodnotou náboje získaného z článku a rychlostí omezujícího elektrodového procesu je souvislost. Při nízkých proudech je limitující difúze, zatímco při velkých proudech je určující odpor přenosu náboje. Z grafu závislosti dodaného náboje a vybíjecího proudu je možné určit, jak moc vnitřní vodivost aktivního materiálu limituje praktické použití. V praxi je snaha, aby měly elektrody tuto závislost lineární a měly co nejmenší sklon. To znamená, že ideální by bylo, kdyby článek dodával stále stejné množství náboje s rostoucím proudem [41].

## 5.5 Impedanční spektroskopie

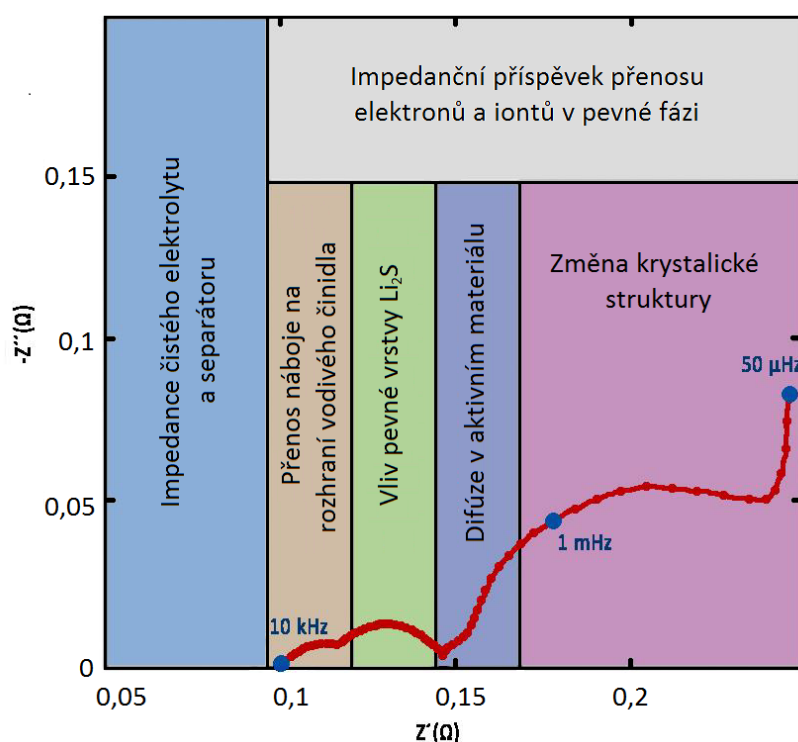
Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) umožňuje zkoumat chemické a fyzikální procesy probíhající na rozhraní elektrody a elektrolytu. Jejím základem je studium odezvy článku na sinusový signál o malé amplitudě, tak aby odezva byla co nejvíce lineární. Pokud je budící signál napěťový, sleduje se proudová odezva, v případě proudového buzení se sleduje odezva napěťová. Aby bylo možné odlišit působící jevy, používá se tříelektrodové zapojení, které eliminuje vliv protielektrody. Měření probíhá v rozsahu frekvencí od MHz do mHz, díky tomu je možné oddělit procesy působící při přenosu náboje [42; 43].

Naměřený průběh se zobrazuje v Nyquistově grafu, kde na ose x je vynesena reálná složka impedance ( $Z'$ ), reprezentující hodnotu odporu, a na osu y se vynáší imaginární složka impedance ( $Z''$ ), vyjadřující fázový posun mezi napětím a proudem. Druhou možností je vynesení odezvy do Bodeho charakteristik, jedná se o závislost modulu a fáze na frekvenci. Pro popis systému se využívají náhradní modely popisující vnitřní obvod článku na základě předpokládaných fyzikálních procesů. Odezva těchto modelů nemusí vždy plně kopírovat naměřený průběh, protože v reálném článku může docházet k dalším procesům, které byly při tvorbě modelů zanedbány. Také použité prvky modelů jsou idealizované [42; 43].

Používají se základní elektrické součástky jako je rezistor (R), kondenzátor (C) a cívka (L). Kromě nich se využívají elektrochemické prvky jako je Warburgova impedance (W) nebo prvek s konstantní fází (Q). Warburgova impedance je způsobena difúzí iontů, její význam se zvyšuje s klesající frekvencí s tím, jak mohou ionty difundovat do větší vzdálenosti. Prvek s konstantní fází nahrazuje neideální kondenzátor

a souvisí s drsností povrchu elektrody a změnou elektrodové aktivity skrz elektrodovou vrstvu [43].

Při přenosu náboje v článku se z hlediska impedance systém chová jako paralelní kombinace R a C. Celý proces může obsahovat několik částí – difúzi  $\text{Li}^+$  do povrchu elektrody, difúzi v elektrodové vrstvě nebo v pórech materiálu, difúzi  $\text{Li}^+$  v jednotlivých zrnech aktivního materiálu, reakci přenosu náboje, vedení elektronů v zrnech materiálů a difúzi elektronů v kolektoru. V průběhu nabíjení a vybíjení se vlivem přenosu iontů lithia mění struktura elektrod a v důsledku toho je i odezva EIS jiná v různých stavech vybití článku. Vzhledem k rozdílným časovým konstantám jednotlivých procesů je možné tyto jevy rozlišit. Na obrázku 5.4 je běžný průběh odezvy EIS. Oblast vysokých frekvencí je spojována s přenosem náboje na rozhraní vodivého činidla. V oblasti středních frekvencí se projevují změny ve formování, růstu a rozpouštění pevných produktů  $\text{Li}_2\text{S}$  nebo případně  $\text{Li}_2\text{S}_2$ . Při nižších frekvencích se projevují elektrické vlastnosti materiálů a při velmi nízkých frekvencích nastává iontová difúze [44; 45].



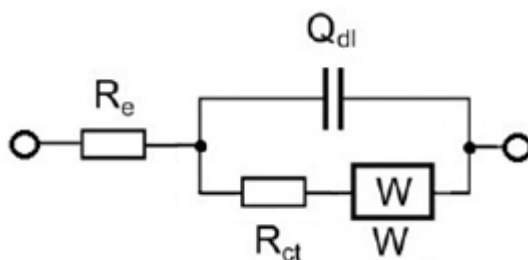
Obr. 5.4: Typické impedanční spektrum článku [44; 45]

Vzhledem k nehomogenitě elektrod se v ekvivalentních obvodech místo paralelní kombinace R a C může využít paralelní kombinace R a Q, která lépe odpovídá změřenému průběhu. Z hodnot těchto prvků se poté pomocí rovnice

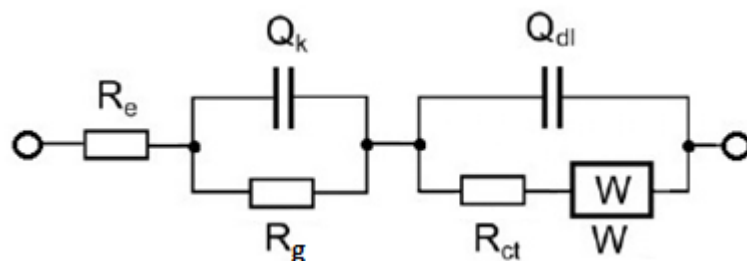
$$C = \frac{(Q \cdot R)^{\frac{1}{n}}}{R} \quad (10)$$

dá určit ekvivalentní hodnota kapacity kondenzátoru  $C$ , kde  $n$  je parametr vyjadřující nehomogenitu elektrodové vrstvy a drsnost povrchu. Může nabývat hodnot 0 až 1, kde 1 je ideální kondenzátor a 0 vyjadřuje rezistor [46].

Ve vybíjecích charakteristikách baterií Li-S se vyskytují dvě plateau. První se nachází v oblasti okolo 2,3 V, druhé potom při napětí 2,1 V. V případě prvního plateau v článku probíhají procesy tvorby rozpustných polysulfidů s dlouhým řetězcem redukci síry. V oblasti druhého plateau se potom jedná o další redukci rozpustných polysulfidů a následný vznik pevného redukčního produktu. Tomu odpovídají i náhradní modely, které se skládají z následujících prvků.  $R_e$  je odpor elektrolytu určený jeho konduktivitou a vzdáleností elektrod.  $R_{ct}$  je odpor přenosu náboje na rozhraní vodivého činidla. Zahrnuje elektronový a iontový odpor. Elektronovou část tvoří odpor částic materiálu elektrody a je také ovlivněna kontaktem mezi jednotlivými částicemi a mezi aktivní vrstvou a proudovým kolektorem. Iontová část je ovlivněna iontovou vodivostí elektrolytu uvnitř pórů elektrody, závisí na vodivosti elektrolytu, porozitě a tloušťce aktivní vrstvy elektrody.  $R_g$  je odpor vrstvy z  $Li_2S$ .  $R_{vn}$  je potom vnitřní odpor článku, získá se jako součet  $R_{ct}$  a  $R_g$ . Kapacitu  $Q_k$  určuje vrstva  $Li_2S$ . Kapacita  $Q_{dl}$  označuje kapacitu dvojvrstvy.  $W$  je Warburgova impedance způsobená difundováním polysulfidů uvnitř katody. Náhradní model pro první plateau je na obrázku 5.5 a model pro druhé plateau je na obrázku 5.6 [45].



Obr. 5.5: Náhradní model pro první plateau [45]



Obr. 5.6: Náhradní model pro druhé plateau [45]

## 6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Pro stanovení elektrických a elektrochemických vlastností materiálů založených na IVS byly použity následující materiály a postupy přípravy vzorků.

### 6.1 Použité materiály

Základní kopolymerní materiál byl připraven z práškové elementární síry  $S_8$  a 1,3-diizopropenylbenzenu (DIB). Pro přípravu katodové elektrodové hmoty byl kromě IVS použit SuperP pro zvýšení vodivosti a jako pojivo nejprve polyvinylidenfluorid (PVDF) a později pojivo na bázi karagenanu s obsahem 37 % sulfátu pod obchodním označením Sulfonyl od firmy CP Kelco. Pro účely mletí byl použit jako zvlhčovač etanol. Pro následné smíchání hmoty byl použit N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) v případě použití pojiva PVDF. S pojivem Sulfonyl byla jako rozpouštědlo použita směs demineralizované vody a etanolu v objemovém poměru 2:1. Jako proudový kolektor katody byla použita hliníková folie.

Pro sestavení článků bylo jako pomocná elektroda použito kovové lithium. Elektrody byly odděleny separátorem Whatman ze skelného vlákna, který byl napuštěn elektrolytem ve formě 0,75M lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imidu (LiTFSI) a 0,3M dusičnanu lithném ( $LiNO_3$ ) v roztoku 1,3-dioxolanu (DOL) a 1,2-dimetoxyethanu (DME) v objemovém poměru DOL:DME 1:2.

### 6.2 Postup přípravy IVS

Kopolymerní materiál byl připraven metodou IVS s různým poměrem vstupních látek  $S_8$  a DIB. Do zkumavky s magnetickým míchátkem, umístěné ve vyhřívané olejové lázni a řízené termostatem, bylo vsypáno požadované množství elementární síry. Ta byla zahřívána, při teplotě 124 °C došlo k roztavení na čirou žlutou kapalinu. Před dosažením teploty 159 °C, kdy by začala probíhat klasická polymerace, bylo do zkumavky přidáno síťovadlo DIB. Směs byla za neustálého míchání dále zahřívána nad teplotu 185 °C. Při této teplotě se spustil proces inverzní vulkanizace, který byl doprovázen změnou barvy na sytě červenou. Několik stupňů nad touto teplotou byla směs udržována po dobu 10 minut. Poté byla zkumavka z lázně vyjmuta a směs se nechala vychladnout na pokojovou teplotu. Aparatura je zobrazena na obrázku 6.1.

Jako kritický faktor přípravy se ukázala teplota přidání DIB k tavenině síry. Pokud byl DIB přidán ihned po roztavení síry, složky se nesmísily a až do teploty blízké 159 °C tvořily dvě vrstvy s roztavenou sírou u dna a na ní vrstvou DIB. Při dalším zvyšování teploty se vzorek choval standardně, avšak po vychladnutí docházelo ihned

k rekrytalizaci síry na oranžovou hmotu tvořenou krystalickou sírou a vzhledem k plastické povaze materiálu pravděpodobně klasicky polymerovanou sírou bez zabudovaného DIBu. Pokud došlo k přidání DIB při teplotě vyšší než 159 °C, nedošlo ke smíchání složek vůbec, ani při postupném ohřívání až ke 230 °C, ani po ochlazení a opětovném zahřívání. V chladném stavu se ve zkumavce nacházela u dna rekrytalizovaná hmota oranžové barvy jako v přechozím případě a na ní byla hustá tekutá vrstva červené barvy, tvořená zřejmě IVS s nízkým obsahem síry a s vysokým zastoupením DIB. Pouze v jednom případě se při pozdějším přidání DIB po vychladnutí na rozhraní vrstev objevila rudá vrstvička, nejspíše IVS, to nebylo možné stanovit přesně s ohledem na její malou tloušťku, která neumožňovala odběr vzorku nekontaminovaného sírou pro zkoumání například pomocí rentgenové difraktografie.



Obr. 6.1: Aparatura pro syntézu IVS



Na základě pozorovaného chování produktů tvořených při různé teplotě přidání síťovadla a také jeho různého množství bylo zjištěno, že pokud se k roztavené síře přidá při 159 °C i jen velmi malé množství DIB, je možné následně přimíchávat jeho libovolné množství a nedochází k žádným problémům s mísitelností popsanych v předchozí části. Toho bylo s výhodou využito při syntéze IVS tak, že většina DIB byla přidána až při teplotě 185 °C. Tím se omezilo odpařování síťovadla v průběhu zahřívání a usnadnilo se promísení obou látek, takže výsledný materiál se méně lišil od požadovaného složení a pravděpodobně měl rovnoměrnější strukturu. To bylo velmi důležité, protože při přípravě prvního vzorku se zastoupením síry 70 hm. %, kdy byl veškerý DIB přidán při 159 °C, byl výsledný materiál viskózní a nacházela se v něm nezreagovaná krystalická síra. Při použití výše popsaného postupu přípravy byl však výsledný materiál zcela zesíťován, bez přítomnosti krystalické síry, a při pokojové teplotě se nacházel ve skelném stavu.

Celkem byly připraveny vzorky IVS se zastoupením síry 70, 60, 50 a 40 hm. %. Pro měření vodivosti IVS byla z roztaveného kopolymeru odlita tenká destička. Pro výrobu kompozitního materiálu byla roztavená IVS rozlita na silikonovou folii, tak aby nedošlo k jejímu spojení do jednolitě vrstvy, ale spíše se vytvořily menší kapky a proužky IVS. Ty se po vychladnutí z folie oloupaly a následně mohlo dojít k jejich namletí. Stejně připravené kousky IVS se použily ke zkoumání rozpustnosti. Materiály s různým poměrem vstupních látek se lišily svým vzhledem, čím byl obsah síry menší a obsah síťovadla tedy větší, tím byla barva materiálu tmavěji červená. To je ukázáno na obrázku 6.2, kde bylo menší roztavené množství jednotlivých vzorků nalito na sklo. Vzorky se od sebe lišily i v namletém stavu, jak je ukázáno na obrázku 6.3. V tomto případě se barva měnila od červené u vzorku s největším obsahem síry 70 hm. %, po světlejší červenou u prostředních vzorků až k oranžové u vzorku s nejnižším obsahem síry 40 hm. %. Toto mletí probíhalo ručně ve třecích miskách.



Obr. 6.2: IVS odlitá na skle s obsahem síry postupně zleva 70, 60, 50 a 40 hm. %



Obr. 6.3: Namletá IVS s obsahem síry postupně zleva 70, 60, 50 a 40 hm. %

### 6.3 Postup přípravy elektrod

Kompozitní materiál z IVS a SuperP v poměru 60 hm. % a 30 hm. % byl připraven společným mletím v planetárním mlýnu s přidáním etanolu jako zvlhčovačla. Mletí bylo prováděno po částech, kdy v pauzách byl materiál společně s mlecí nádobou umístěn v kryokomoře a to na takovou dobu, aby došlo k dostatečnému ochlazení a při mletí nedocházelo k měknutí IVS. Výsledný kompozit byl z mlýna přesypán a po odpaření zbytků etanolu z průběhu mletí byl rozdrcen na jemný prášek ve třecí misce, jak je ukázáno na obrázku 6.4.

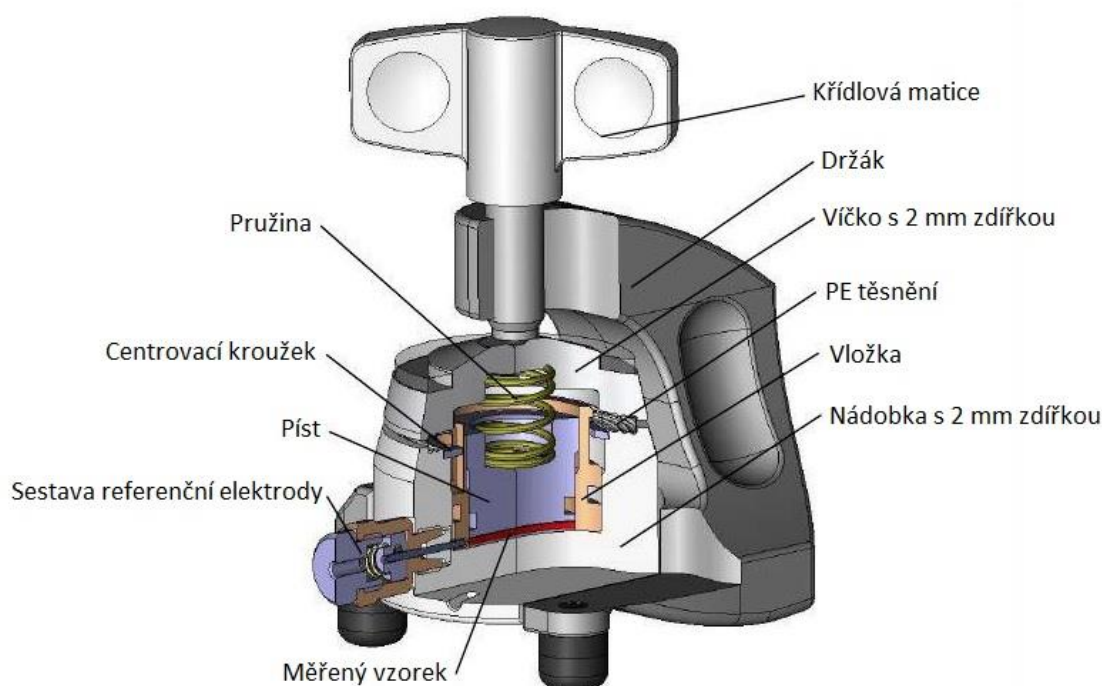


Obr. 6.4: Třecí miska s kompozitem připraveným v planetárním mlýnu

Pro podezření na poškozování struktury IVS při mletí v planetárním mlýnu důsledkem vysokých lokálních teplot byl v průběhu planetární mlýny nahrazen mlýnem vibračním. V tomto případě do něj byla spolu se SuperP vložena IVS předem rozdrcená ve třecích miskách, která byla zmrazena, aby byla křehčí. Při mletí ve vibračním mlýnu nebylo potřeba používat žádného zvlhčovačla. Dalším pozitivním důsledkem mletí ve vibračním mlýnu bylo získání jemněji namletého materiálu.

Pro přípravu katodové hmoty byl namletý kompozit smíchán s NMP a po dostatečném promíchání míchačkou bylo přidáno pojivo PVDF, které odpovídalo 10 hm. %, směs byla poté dále míchána. Vzhledem k výsledkům měření vlastností článků s elektrodami připravených s pojivem PVDF a také poznatkům o rozpustnosti IVS zjištěných v průběhu práce bylo rozpouštědlo NMP nahrazeno směsí demineralizované vody a etanolu. V této směsi bylo rozpuštěno pojivo Sulfonyl a po jeho plném rozpuštění byl přisypán namletý kompozit. Poměr všech pevných částí ke směsi  $\text{H}_2\text{O}$  s etanolem byl při míchání přibližně 1 ml roztoku na 0,1 g celkové hmotnosti pevných látek v pastě. Po smíchání všech složek, které bylo prováděno po několik hodin pomocí magnetické míchačky, bylo provedeno nanesení hmoty na folii proudového kolektoru v tloušťce vrstvy 100  $\mu\text{m}$ . Po vysušení všech zbytků procesních rozpouštědel ve vakuové sušárně byly vyseknuty elektrody o průměru 18 mm a následně zalisovány tlakem 4 t. Ty pak byly umístěny do přechodové komory k dosušení před vlastním složením poločlánku.

Měření vlastností složených poločlánků byla provedena v dvouelektrodevém zapojení, kdy je elektrochemický článek umístěn v přípravku EL-CELL® ECC-Ref®. Přípravek je na obrázku 6.5. Sestavení článků probíhalo v rukavicovém boxu Jacomex s Ar atmosférou, která obsahuje méně než 1 ppm  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Článek byl sestaven do příslušného přípravku a byl hermeticky uzavřen. Elektrolytu bylo použito 130  $\mu\text{l}$ . Poté byl přípravek připojen na zkušební zařízení.



Obr. 6.5: Přípravek pro testování elektrochemického článku EL-CELL ECC-Ref [47]

## 7 POPIS MĚŘENÍ

V experimentu bylo pro elektrochemickou charakterizaci použito multikanálové zařízení VMP3 firmy Bio-Logic Science Instrument, které je schopné pracovat v režimu galvanostatu, potenciostatu a frekvenčního analyzátoru. Je ovládáno programem EC-Lab, ve kterém byla vyhodnocována i naměřená data. Měření konduktivity bylo realizováno v měřicí cele Agilent 16008B pomocí měřiče odporu Agilent 4339B. Rentgenová difraktoografie byla prováděna na přístroji Rigaku MiniFlex 600 s detektorem D/teX Ultra.

### 7.1 Posloupnost měření

Po procesu syntézy IVS, když došlo k vychladnutí materiálu, byla pohledem zkontrolována struktura výsledného materiálu. V případě, že materiál jevil očividné známky rekystalizace na síru, byl z následného měření vyřazen. Zbylé materiály byly podrobeny zkoušce rozpustnosti v běžně používaných elektrolytech a v procesních rozpouštědlech používaných v průběhu přípravy vzorků pro měření.

Pro potvrzení krystalografické struktury byla na vzorcích provedena rentgenová difrakční analýza. Následně byla na vhodných vzorcích změřena vodivost materiálu. Z vybraných vzorků byly připraveny elektrody a provedla se charakterizace nejprve pomocí první sady GCPL, následně pomocí CV a poté byla provedena druhá sada GCPL. EIS byla pro sledování změn v sestaveném článku prováděna po sestavení a po každé sadě GCPL.

### 7.2 Parametry měření

Pro ověření struktury pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo použito následující nastavení. Rychlost skenování byla  $2^\circ/\text{min}$  s krokem  $0,02^\circ$  v rozsahu od  $5^\circ$  do  $140^\circ$ . Skenovací mód byl kontinuální a části byly v uspořádání theta/2-theta. Napětí na rentgence bylo 40 kV při proudu 15 mA. Stanovení konduktivity bylo prováděno pomocí měření vnitřního odporu vzorku v čase 1 minuty s měřicím napětím 300 V při pokojové teplotě na vzorcích vysušených ve vakuové komoře.

Měření GCPL se pohybovalo v napěťovém rozpětí 2,7 až 1,7 V, respektive 2,8 až 1,8 V a 2,9 až 1,5 V v rámci úvodního experimentu, kdy byly nabíjecí a vybíjecí proudy rovny  $0,06 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Jinak byly použity proudy  $0,08 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Nabíjení bylo prováděno vždy metodou konstantního proudu. CV byla provedena v napěťovém rozsahu 2,7 až 1,8 V s rychlostí  $0,1 \text{ mV}/\text{s}$ . Měření EIS probíhalo na frekvenčním rozsahu 0,9 MHz až 10 mHz a s efektivní hodnotou amplitudy 5 mV.

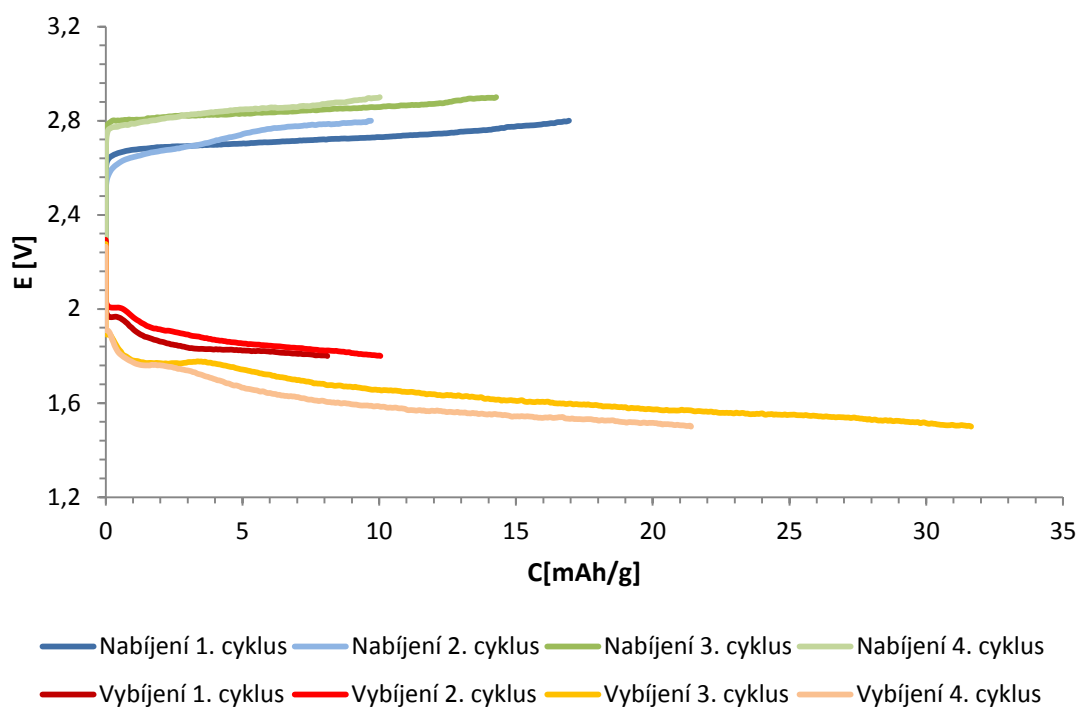
## 8 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ

V rámci úvodního experimentu byla syntetizována IVS ve dvou různých poměrech  $S_8$  a DIB. Nejprve byl připraven poměr síry k polymeračnímu síťovadlu 70:30 hm. % a následně v poměru 40:60 hm. %. V případě 70 hm. % zastoupení síry nebyl výsledný kopolymer při pokojové teplotě v pevné fázi, ale byl vysoce viskózní. V případě druhého vzorku se zastoupením síry 40 hm. % byla látka po vychladnutí ve skelném stavu a z dlouhodobého hlediska byla látka stabilní ve svých vlastnostech. V případě vzorku s větším zastoupením síry byla po čtyřech týdnech pozorována částečná zpětná rekrytalizace na elementární síru. Tento nedostatek vzorku se 70 hm. % síry byl následně odstraněn zdokonaleným postupem přípravy, takže další připravené vzorky už se nacházely ve skelném stavu.

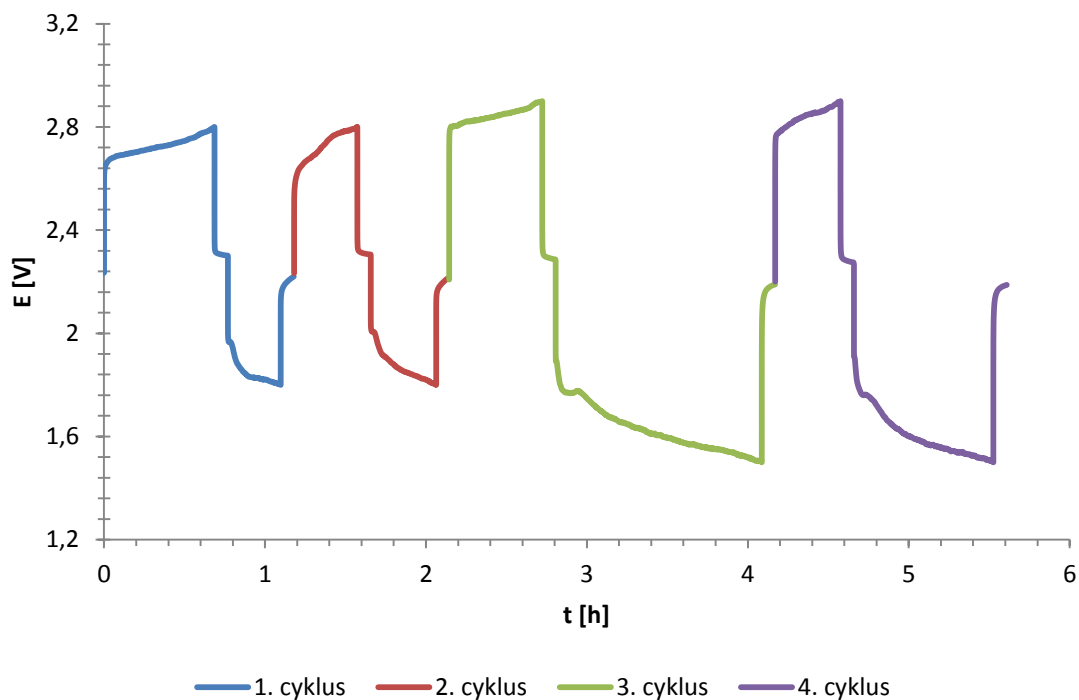
Z prvního připraveného vzorku se zastoupením síry 70 hm. % byl připraven kompozitní materiál a následně byla připravena katodová směs. V průběhu míchání směsi bylo pozorováno žluté zabarvení roztoku po přidání NMP. Vzhledem k tomu, že NMP se po nanesení katodové hmoty na folii proudového kolektoru nechá odpařit, bylo pokračováno v sestavení článku a jeho následném měření. Snahou bylo zjistit, jaký vliv má v průběhu přípravy hmoty fakt, že dojde k dočasnému rozpuštění polymeru. Pokud by byly výsledky pozitivní, bylo by možné změnit přípravu kompozitního materiálu a místo mletí v planetárním mlýnu využít rozpustnosti materiálu.

Z prvotních výsledků měření článku ale bylo patrné, že takto připravená elektroda není vhodná k aplikaci. Neuspokojivé výsledky GCPL jsou zobrazeny na obrázku 8.1, respektive na obrázku 8.2, kde je zobrazen časový průběh prvních čtyř cyklů. Nejprve byl nastaven rozsah napětí 2,8 až 1,8 V, protože však baterie nevykazovala známky hlubokého vybití, byl rozsah změněn po dvou cyklech na rozsah 2,9 až 1,5 V. Z obou grafů je patrné, že u článku docházelo k rychlému poklesu napětí při vybíjení. Ve vybíjecích charakteristikách se nevyskytovala žádná výrazná plateau. Zvláště z grafu na obrázku 8.1 je vidět, že chování baterie bylo při cyklování velmi nestálé. Velikost změřené kapacity byla vztažena na hmotnost aktivní hmoty v nánosu elektrody, konkrétně k samotné síře obsažené v materiálu.

Bylo předpokládáno, že vzhledem k rozpustnosti IVS v NMP může docházet i k rozpouštění v elektrolytu. Z toho důvodu byla do práce zařazena část zabývající se zkoumáním rozpustnosti připravených vzorků v kapalinách používaných v průběhu přípravy katodového nánosu a v běžně používaných elektrolytech.



Obr. 8.1: Závislost napětí na kapacitě úvodního vzorku během 1. až 4. cyklu



Obr. 8.2: Závislost napětí na čase měření úvodního vzorku během 1. až 4. cyklu

## 8.1 Rozpustnost IVS

Rozpustnost vzorků IVS byla zkoumána v kapalinách používaných v průběhu přípravy elektrod, konkrétně v NMP a etanolu, a také v běžně používaných rozpouštědlech obsažených v elektrolytech, jednalo se o DME, DOL, dimethylkarbonát (DMC), etylen karbonát (EC) a směsi DOL:DME a EC:DMC obě v objemovém poměru 1:2.

Nejprve byla zkoumána procesní rozpouštědla a to na prvních připravených vzorcích IVS. Jednalo se o vzorek se zastoupením síry 70 hm. %, který obsahoval nezreagovanou krystalickou síru, a vzorek se 40 hm. % síry. Pro srovnání byla na základě pozorování připravena i směs elementární síry s NMP. Pozorování je shrnuto v tabulce 8.1 a jednotlivé vzorky jsou zobrazeny na obrázku 8.3.

První vyhodnocení proběhlo po dvou týdnech. Na základě pozorování směsí lze konstatovat, že během této doby etanol IVS nerozpouští, případně ne tolik, aby to bylo pozorovatelné pouhým okem a to jak v případě IVS s nejmenším obsahem síry, tak v případě vzorku s obsahem síry největším. To ale nelze konstatovat u IVS s NMP, kde ihned po přidání NMP do lahvičky byly pozorovány změny na povrchu IVS, které se podobaly zpětné rekrystalizaci síry. Po třech dnech došlo k úplnému rozpuštění plastického materiálu vzorku se 70 hm. % síry, pouze na dně zůstala krystalická síra. Vzhledem k faktu, že u samotné elementární síry v NMP nebyla pozorována žádná reakce a IVS s vyšším obsahem DIB se v NMP rozpustilo zcela, lze konstatovat, že vzorek s nižším obsahem DIB, konkrétně 30 hm. %, nebyl dostatečně zesíťován.

Zastoupení DIB v tomto vzorku nejspíše nebylo dostatečné. Vzhledem k výsledkům prací předchozích autorů [6; 9], kde 30 hm. % bylo dostatečné pro dobře připravené IVS, byla pravděpodobnější existence problému při syntéze IVS. Mohlo se jednat o nedostatečné promísení obou látek, takže mohlo dojít k větší koncentraci DIB v některých oblastech, zatímco v ostatních se ho nedostávalo. Výsledná struktura by potom mohla vypadat jako jistá kombinace struktur s 90, respektive 35 % síry jako na obrázku 2.4. Druhou možností bylo, že v průběhu zahřívání k teplotě 185 °C docházelo k nechtěnému odpařování DIB a následné změně poměrů vstupních látek. Tyto problémy byly eliminovány změnou metody přípravy IVS, kdy byla část síťovadla přidána při 159 °C a zbytek potom při 185 °C.

Tab. 8.1: Rozpustnost IVS a elementární síry v NMP a etanolu po dvou týdnech

Vzorek	Látka	Rozpouštědlo	Výsledek pozorování
A1	S <sub>8</sub> :DIB v poměru 70:30 hm. %	NMP	Většina látky se rozpustila, na dně zůstala nerozpuštěná krystalická síra
A2	S <sub>8</sub> :DIB v poměru 70:30 hm. %	Etanol	Bez viditelné reakce
B1	S <sub>8</sub> :DIB v poměru 40:60 hm. %	NMP	Látka se zcela rozpustila
B2	S <sub>8</sub> :DIB v poměru 40:60 hm. %	Etanol	Bez viditelné reakce
C1	S <sub>8</sub>	NMP	Bez viditelné reakce



Obr. 8.3: Pozorování rozpustnosti IVS a S<sub>8</sub> v NMP a etanolu po dvou týdnech

Po čtyřech měsících bylo provedeno další vyhodnocení rozpustnosti IVS a elementární síry v procesních rozpouštědlech. Výsledky pozorování jsou shrnuty v tabulce 8.2 a vzorky jsou ukázány na obrázku 8.4. U IVS se zastoupením síry 40 hm. % v NMP, kde bylo do rozpouštědla přidáno relativně malé množství materiálu, došlo ke změně barvy ze žluté na oranžovou. Protože už při předchozím pozorování byla IVS zcela rozpuštěna, změna barvy musela být způsobena jiným důvodem, pravděpodobně rozkladem rozpuštěného materiálu. To je pravděpodobné i s ohledem na pozorování samotné elementární síry v NMP, kdy došlo k výrazné změně barvy na hnědou a krystaly síry se spojily do větších shluků. I ve vzorku nedokonale zesíťované IVS, kde se nacházela krystalická síra, došlo k částečnému rozpuštění této síry. U tohoto vzorku to však není spojeno se změnou barvy, vzhledem k velkému nasycení



vzorku už při prvním pozorování. U obou vzorků IVS v etanolu k žádné změně barvy nedošlo, na povrchu ponořeného materiálu se však vytvořila slabá vrstva připomínající elementární síru. Pro vyloučení vlivu nedokonalého zesítěvání byla prozkoumána rozpustnost vzorku s obsahem síry 70 hm. % připraveného tak, aby neobsahoval nezreagovanou síru. Pozorování tohoto vzorku je shrnuto v tabulce 8.3 a ukázáno na obrázku 8.5. I v tomto případě došlo k velmi rychlému rozpuštění IVS v NMP a žádné reakci IVS s etanolem.

Tab. 8.2: Rozpustnost IVS a elementární síry v NMP a etanolu po čtyřech měsících

Vzorek	Látka	Rozpouštědlo	Výsledek pozorování
A1	S <sub>8</sub> :DIB v poměru 70:30 hm. %	NMP	IVS rozpuštěna beze změny, množství na dně nerozpuštěné krystalické síry se zmenšilo
A2	S <sub>8</sub> :DIB v poměru 70:30 hm. %	Etanol	Na povrchu IVS se vytvořila vrstva krystalické síry
B1	S <sub>8</sub> :DIB v poměru 40:60 hm. %	NMP	Látka zcela rozpuštěna, barva se změnila ze žluté na oranžovou
B2	S <sub>8</sub> :DIB v poměru 40:60 hm. %	Etanol	Na povrchu částec IVS se vytvořila vrstva krystalické síry
C1	S <sub>8</sub>	NMP	Síra se částečně rozpouští a krystalky tvoří větší spleené shluky



Obr. 8.4: Pozorování rozpustnosti IVS a S<sub>8</sub> v NMP a etanolu po čtyřech měsících

Na základě pozorování vzorků je tedy možné říct, že k rozpustnosti IVS v NMP dochází vždy a téměř okamžitě. Tato rozpustnost je spojena nejspíše s reakcí NMP se síťovadlem DIB obsaženým v materiálech. To proto, že následně dochází v delším časovém horizontu i k rozpustnosti jak samotné elementární síry v NMP, tak také ke změnám rozpuštěné IVS v NMP, což už je pravděpodobně způsobeno rozpadáním samotných sírových řetězců. Z tohoto důvodu je NMP naprosto nevhodné pro využití při přípravě elektrod z IVS. Naproti tomu etanol je jako procesní rozpouštědlo vhodný, protože nedochází k žádným změnám na IVS v časovém období několika týdnů. Protože se IVS v etanolu nachází vždy maximálně po několik hodin, lze předpokládat, že nedochází k žádným výrazným změnám ve struktuře, neboť pozorovány byly nepatrné změny až po několika měsících. Tyto závěry jsou pro IVS platné obecně, respektive v rozpětí zastoupení síry od 70 do 40 hm. %. Stanovená pravidla jsou ve shodě jak pro oba popsané krajní vzorky, tak pro ostatní připravené materiály. U dalších vzorků však byla pravidla rozpustnosti v NMP a etanolu ověřen pouze v kratším časovém intervalu několika týdnů.

Dále byla zkoumána rozpustnost v běžně používaných rozpouštědlech, které jsou obsaženy v elektrolytech. V tomto případě byly testovány všechny syntetizované vzorky materiálu IVS. První s výchozím obsahem síry 70 hm. % připravený zdokonaleným postupem bez krystalické síry. Jeho pozorování je shrnuto v tabulce 8.3 a samotné vzorky jsou zobrazeny na obrázku 8.5. Další vzorky IVS obsahovaly 60, 50 a 40 hm. % síry. Jsou postupně zobrazeny na obrázcích 8.6, 8.7 a 8.8. Pozorování jsou pak shrnuta postupně v tabulkách 8.4, 8.5 a 8.6.

Tab. 8.3: Rozpustnost IVS z S8:DIB v poměru 70:30 hm. %

Vzorek	Rozpouštědlo	Výsledek pozorování
D1	DME:DOL v objemovém poměru 2:1	Látka je pokryta vrstvou krystalické síry a je křehká, síra je usazena i na dně, roztok je žlutě zabarvený
D2	DME	Látka je křehká, na dně je malá vrstva síry, roztok je žlutooranžově zabarvený
D3	DOL	Na látce nejsou patrné změny, roztok je mírně žlutě zabarvený
D4	EC:DMC v objemovém poměru 1:2	Na látce nejsou patrné změny, roztok je mírně žlutě zakalený
D5	DMC	Na látce nejsou patrné změny, roztok je téměř čirý
D6	NMP	Látka se zcela rozpustila
D7	Etanol	Na látce nejsou patrné změny, roztok je téměř čirý



Obr. 8.5: Pozorování rozpustnosti IVS s obsahem síry 70 hm. %

Tab. 8.4: Rozpustnost IVS z S8:DIB v poměru 60:40 hm. %

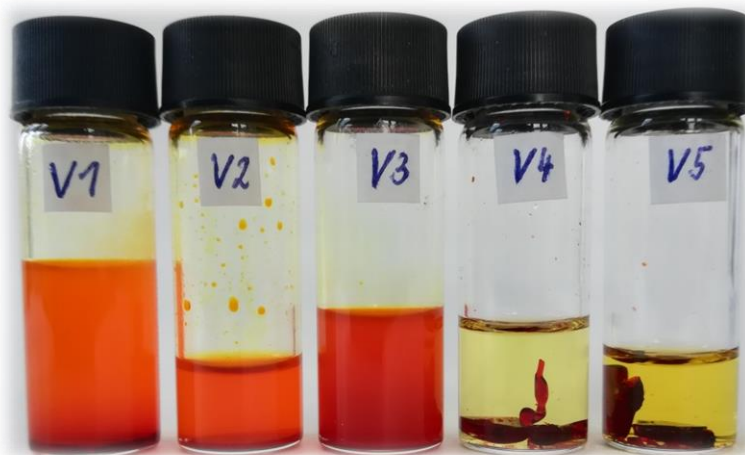
Vzorek	Rozpouštědlo	Výsledek pozorování
L1	DME:DOL v objemovém poměru 2:1	Látka je křehká, roztok je oranžově zabarvený
L2	DME	Látka je křehká, roztok je oranžově zabarvený
L3	DOL	Na látce nejsou patrné změny, roztok je oranžově zabarvený
L4	EC:DMC v objemovém poměru 1:2	Na látce nejsou patrné změny, roztok je mírně zabarvený
L5	DMC	Na látce nejsou patrné změny, roztok je mírně žlutě zabarvený



Obr. 8.6: Pozorování rozpustnosti IVS s obsahem síry 60 hm. %

Tab. 8.5: Rozpustnost IVS z S8:DIB v poměru 50:50 hm. %

Vzorek	Rozpouštědlo	Výsledek pozorování
V1	DME:DOL v objemovém poměru 2:1	Látka se z většiny rozpustila, část látky vytvořila vrstvu na dně
V2	DME	Látka se z většiny rozpustila, malá část látky vytvořila usazeninu na dně
V3	DOL	Látka se zcela rozpustila
V4	EC:DMC v objemovém poměru 1:2	Na látce nejsou patrné změny, roztok je mírně žlutě zbarvený
V5	DMC	Na látce nejsou patrné změny, roztok je žlutě zbarvený



Obr. 8.7: Pozorování rozpustnosti IVS s obsahem síry 50 hm. %

Tab. 8.6: Rozpustnost IVS z S8:DIB v poměru 40:60 hm. %

Vzorek	Rozpouštědlo	Výsledek pozorování
S1	DME:DOL v objemovém poměru 2:1	Látka se zcela rozpustila
S2	DME	Látka se zcela rozpustila
S3	DOL	Látka se zcela rozpustila
S4	EC:DMC v objemovém poměru 1:2	Látka se částečně rozpouští, ale z většiny zachovává tvar
S5	DMC	Látka se částečně rozpouští, nerozpuštěná část změnila tvar a vytvořila vrstvu na dně



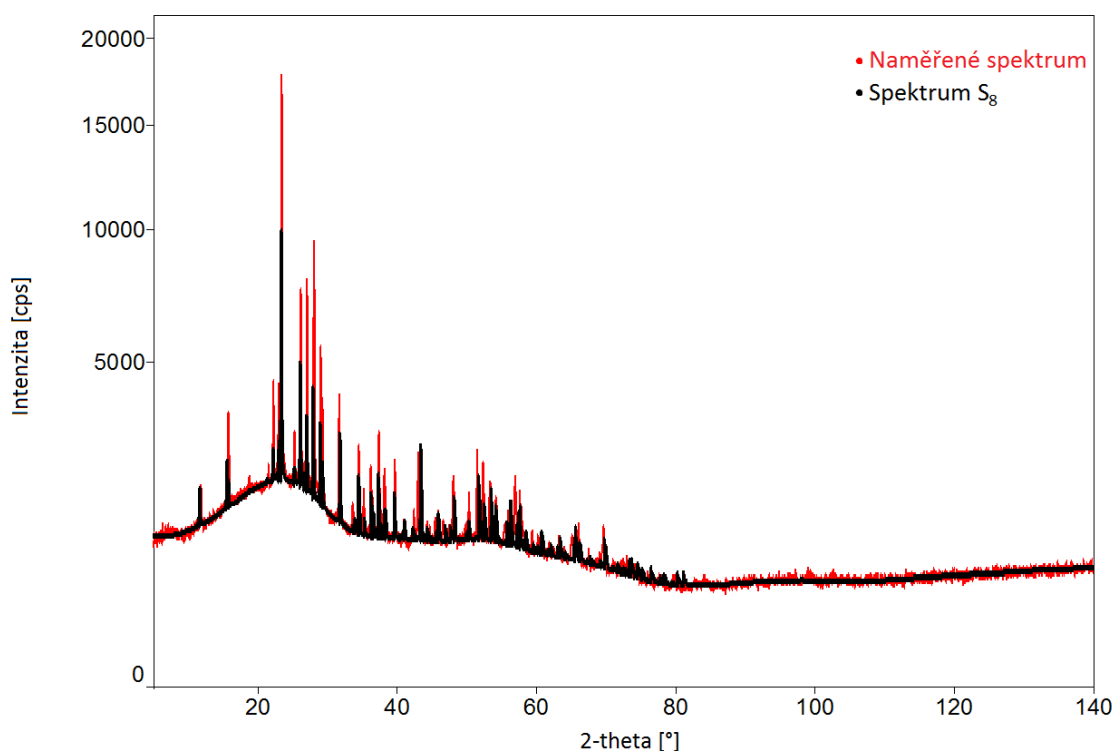
Obr. 8.8: Pozorování rozpustnosti IVS s obsahem síry 40 hm. %

Z provedeného experimentu je vidět, že k určitému rozpouštění IVS dochází ve všech zkoumaných elektrolytických rozpouštědlech. Míra rozpustnosti se však liší v závislosti na složení IVS a na druhu rozpouštědla. V případě DME, DOL a jejich směsi je rozpustnost taková, že v lahvičce se vzorkem IVS s nejvyšším obsahem DIB nezůstala žádná nerozpuštěná fáze. V případě IVS s nejnižším obsahem DIB je rozpustnost nižší, materiál si zachovává svůj tvar a roztok je slabě zabarven. Rozpouštědlo DME způsobuje křehnutí materiálu a uvolňování síry ze vzorku. V případě rozpouštědla DMC a směsi EC:DMC je rozpustnost nižší. U vzorku s nejvyšším obsahem DIB jsou roztoky výrazně zabarveny, poměrně velké množství materiálu však stále zůstává nerozpuštěno. U vzorku s nejnižším obsahem DIB je zabarvení roztoků velmi slabé až téměř žádné a na samotné látce nejsou pozorovány žádné změny. Míry rozpustnosti ostatních vzorků se potom nachází mezi popsányými krajními vzorky a podporují závěry vztahu rozpustnosti s mírou koncentrace DIB v materiálu.

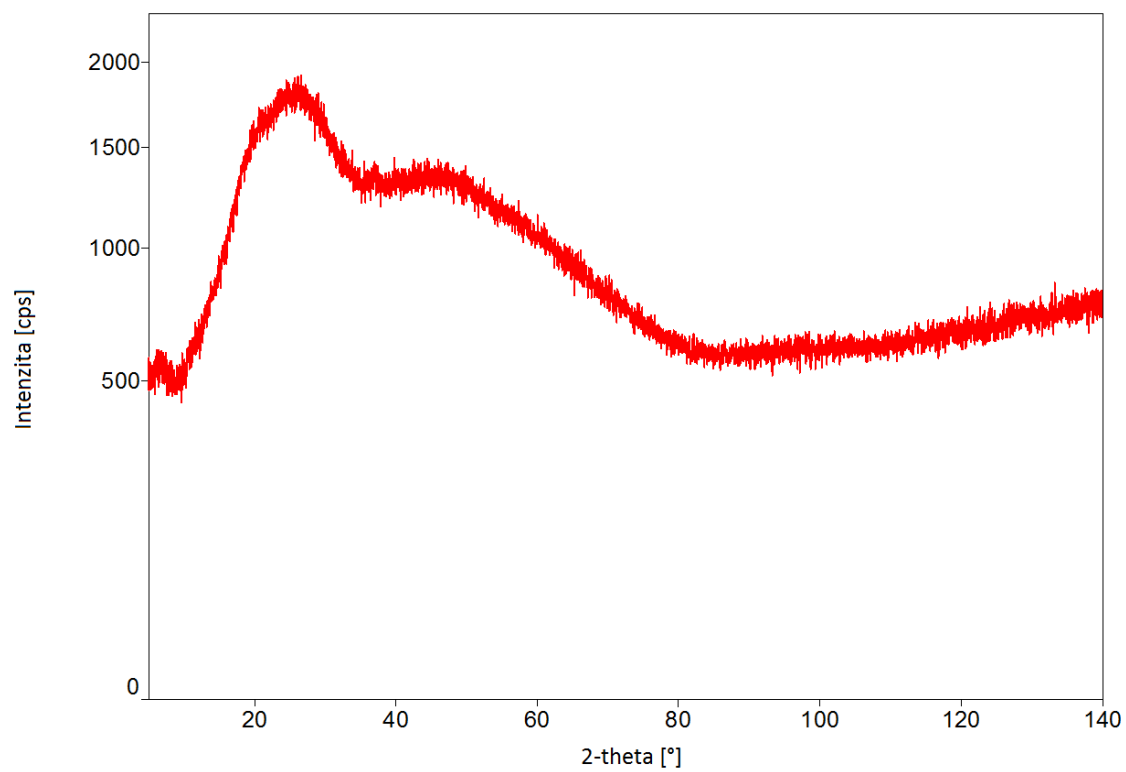
Obecně lze prohlásit, že k rozpustnosti IVS v běžně používaných elektrolytech dochází u všech připravených vzorků. Se zvyšující se koncentrací DIB ve vzorcích IVS jejich rozpustnost roste a obecně je vyšší v rozpouštědlech DME a DOL než v rozpouštědlech EC, DMC.

## 8.2 Rentgenová difraktografie IVS

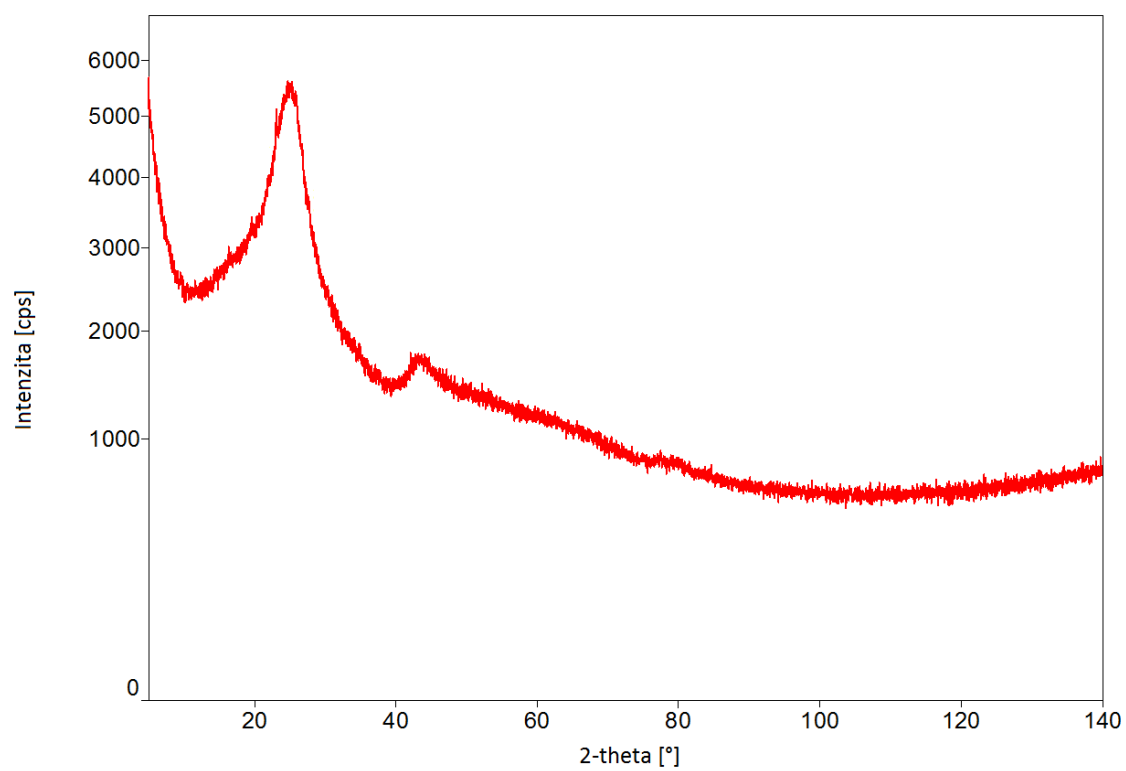
Pro potvrzení krystalografické struktury byla na vzorcích prováděna rentgenová difrakční analýza. Ta umožnila s jistotou odlišit vzorky obsahující samotnou IVS a vzorky kontaminované nezreagovanou sírou. Vzhled difraktogramů se nelišil pro různé zastoupení výchozích složek v materiálu. Příklad difraktogramu vzorku IVS, ve kterém se nachází krystalická síra, je na obrázku 8.9. Červenou barvou je vyneseno změřené spektrum a černou barvou jsou potom zobrazeny píky známého difrakčního spektra krystalické síry. Takovéto spektrum měl i vzorek použitý v rámci úvodního experimentu a poté k testu rozpustnosti IVS označeného jako vzorek A. Předpoklad, že vzorek nebyl dostatečně zesíťován, byl na základě pozorování rozpustnosti tedy správný. Difraktogram samotné IVS je zobrazen na obrázku 8.10. Je na něm jasně patrné, že se v materiálu nevyskytuje žádná krystalická látka. V porovnání s difraktogramem z obrázku 8.9 je vidět stejný průběh pro část spektra odpovídající IVS. Při přípravě elektrodové hmoty je rozemletá IVS smíchána s amorfním uhlíkem pro zvýšení vodivosti. Difrakční spektrum takového vzorku je na obrázku 8.11, ani zde se nenachází žádné píky, protože jak IVS, tak použitý uhlík mají amorfni uspořádání. V tomto případě však není možné ve spektru nijak odlišit část připadající IVS a část náležící uhlíku.



Obr. 8.9: Difraktogram XRD IVS obsahující nezreagovanou krystalickou síru



Obr. 8.10: Difraktogram XRD čisté IVS



Obr. 8.11: Difraktogram XRD IVS smíchané s amorfním uhlíkem v poměru 2:1

### 8.3 Vodivost IVS

U připravených materiálů, které neobsahovaly krystalickou síru, byla stanovena měrná vodivost. Na každém připraveném vzorku bylo změřeno deset hodnot, jsou uvedeny v tabulce 8.7 společně s hodnotou průměrnou. U měřených vzorků byla určena jejich tloušťka, opět pomocí deseti měření zaznamenaných v tabulce 8.8. Pomocí vztahů 2 až 4 byla následně vypočítána měrná vodivost vzorků. Velikost efektivní plochy měřicí elektrody z rovnice 4 byla  $5,31 \text{ cm}^2$ . Na základě opakovaných měření a parametrů měřicího zařízení byly stanoveny i rozšířené nejistoty měření s koeficientem rozšíření 3, který odpovídá 99,7 % pravděpodobnosti pokrytí reálného výskytu hodnot. Zjištěné hodnoty měrné vodivosti jsou uvedeny v tabulce 8.9 a zobrazeny v grafu na obrázku 8.12.

Ze zjištěných hodnot je vidět, že měrná vodivost materiálů IVS je velmi malá a pro použití v elektrodových materiálech je nutné zvyšovat vodivost použitím dalších materiálů, typicky amorfního uhlíku. Zjištěné hodnoty vykazují mírný pokles měrné vodivosti spolu se vzrůstajícím obsahem síťovadla DIB, respektive klesajícím obsahem síry. Tento pokles ale není nijak výrazný vzhledem k celkově malé měrné vodivosti materiálů IVS. V porovnání s čistou amorfnií sírou je měrná vodivost materiálů IVS větší přibližně o dva řády. Měrná vodivost samotné amorfnií síry je totiž  $10^{-16} \text{ S/m}$ , tedy  $0,1 \text{ fS/m}$  [48]. Je tedy možné konstatovat, že struktura IVS pozitivně ovlivňuje měrnou vodivost. K určitému maximu měrné vodivosti musí docházet při nižší koncentraci síťovadla, vzhledem k jeho negativnímu vlivu na měrnou vodivost a faktu, že samotná amorfnií síra má také měrnou vodivost nižší.

Tab. 8.7: Naměřené hodnoty odporu v  $T\Omega$  vzorků materiálů z IVS

Číslo měření	70 hm. % $S_8$	60 hm. % $S_8$	50 hm. % $S_8$	40 hm. % $S_8$
1	88,4	174,7	281,6	323,1
2	78,3	180,0	290,2	322,5
3	86,9	181,1	286,5	314,2
4	86,9	173,2	289,3	308,7
5	73,6	166,9	272,0	313,7
6	84,3	167,0	273,4	317,8
7	81,2	169,2	270,9	308,0
8	75,8	171,6	273,1	306,2
9	81,6	173,5	280,8	313,0
10	85,2	185,2	284,7	322,1
<b>Průměr</b>	82,2	174,2	280,2	314,9

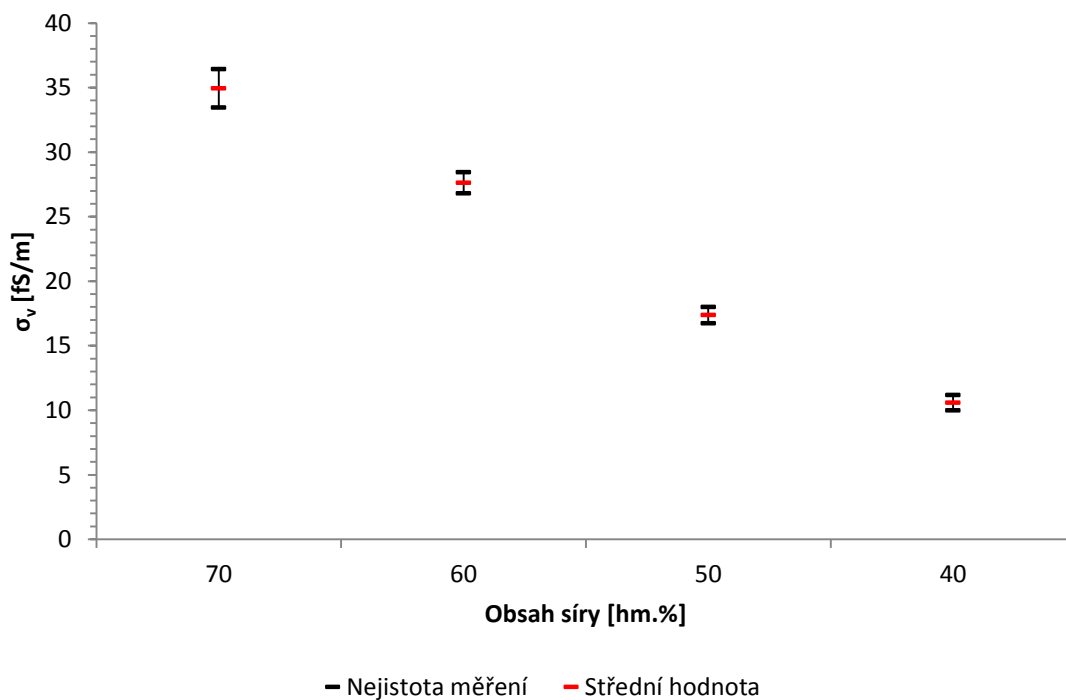


Tab. 8.8: Naměřené tloušťky v mm vzorků materiálů z IVS

Číslo měření	70 hm. % S <sub>8</sub>	60 hm. % S <sub>8</sub>	50 hm. % S <sub>8</sub>	40 hm. % S <sub>8</sub>
1	1,53	2,54	2,58	1,78
2	1,51	2,56	2,58	1,78
3	1,53	2,57	2,59	1,76
4	1,51	2,54	2,58	1,76
5	1,52	2,57	2,58	1,77
6	1,53	2,55	2,60	1,76
7	1,55	2,55	2,59	1,78
8	1,54	2,56	2,58	1,76
9	1,51	2,57	2,57	1,77
10	1,52	2,54	2,59	1,77
<b>Průměr</b>	1,53	2,56	2,58	1,77

Tab. 8.9: Hodnoty konduktivity materiálů IVS

Obsah síry [hm. %]	$\sigma_v$ [fS/m]
70	$34,9 \pm 1,5$
60	$27,6 \pm 0,8$
50	$17,4 \pm 0,6$
40	$10,6 \pm 0,6$

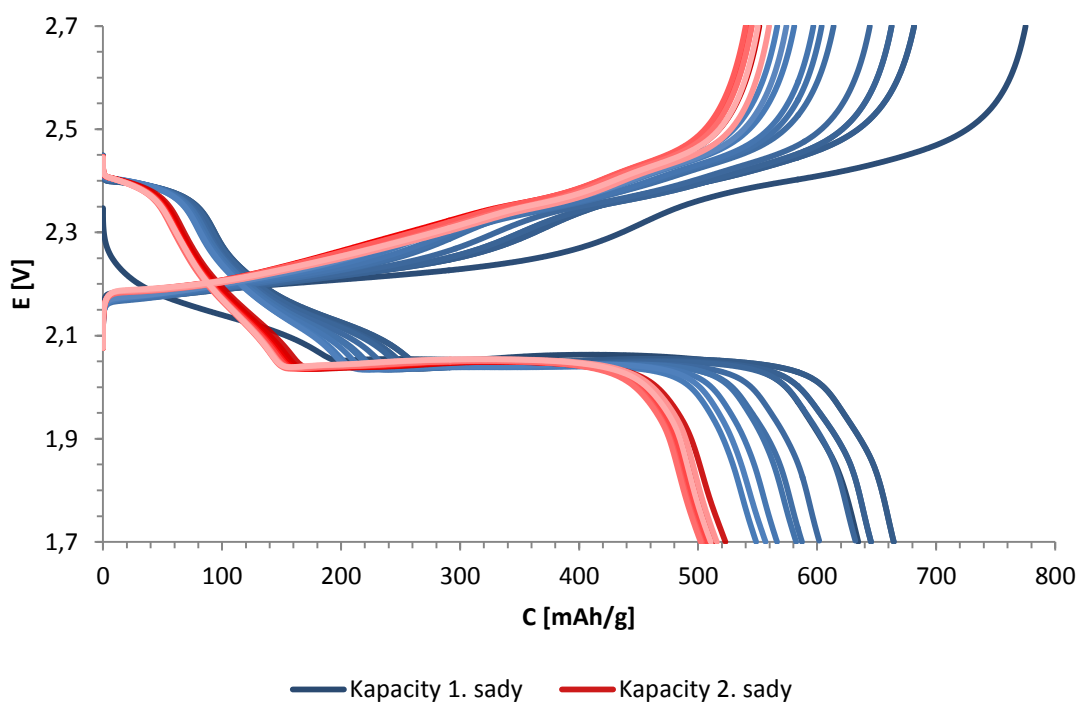


Obr. 8.12: Hodnoty konduktivity materiálů IVS

## 8.4 Charakterizace elektrodového materiálu

Na základě zaznamenaných výsledků předchozích částí byl pro přípravu elektrodové pasty zvolen materiál s poměrem vstupních prekurzorů elementární síry a DIB v poměru 70:30 hm. %. Tento materiál byl pro charakterizaci vybrán proto, že ze všech vzorků má nejmenší rozpustnost v elektrolytech vzhledem k nejnižšímu obsahu DIB, s tím souvisí i největší teoretická kapacita na celkovou hmotnost elektrody ze všech připravených vzorků. Také vodivost vybraného materiálu je ze všech zkoumaných vzorků nejvyšší, i když tento rozdíl není výrazný. Zkoumány byly elektrody, jejichž materiál byl mlet různými postupy. Nejprve byl využit pro mletí planetární mlýn, tyto výsledky jsou popsány jako první v této části práce, v druhém případě mlýn vibrační.

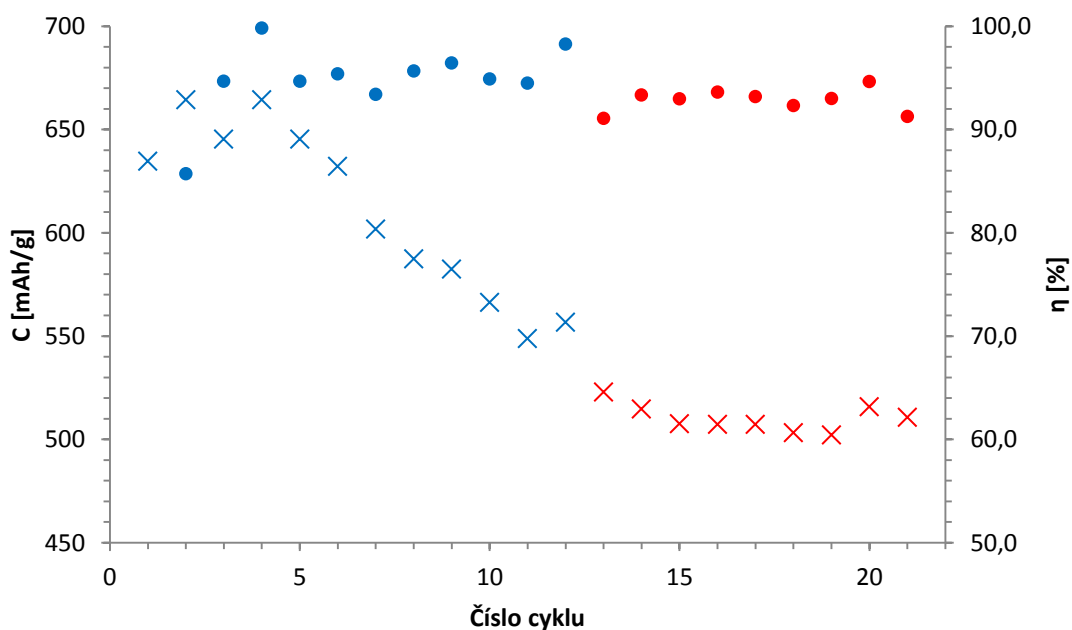
V rámci první sady GCPL bylo provedeno 12 cyklů, spolu s 9 cykly druhé sady jsou zobrazeny v grafu na obrázku 8.13. V grafu jsou barevně odlišeny obě sady a s tím, jak se barva průběhů mění ke světlejším odstínům, roste pořadové číslo daného cyklu. Vzhledem k tomu, že po sestavení se článek nachází v nabitém stavu, cyklování začínalo vybíjením. I přesto je z prvního provedeného cyklu vidět, že pokles vybíjecího napětí je v úvodní části odpovídající prvnímu plateau rychlejší. Z průběhů je také vidět, že při první sadě docházelo k postupnému poklesu kapacity. Při druhé sadě provedené po CV už došlo ke stabilizaci kapacity článku, vybíjecí kapacita se pohybovala v rozmezí 500 až 520 mAh/g, vztaženo k hmotnosti aktivní hmoty v elektrodovém nánosu, konkrétně k samotné síře obsažené v materiálu.



Obr. 8.13: Galvanostatické cyklování článku před a po CV, mletí v planetárním mlýnu

Ve vybíjecích průbězích jsou patrná dvě plateau, první s hodnotou napětí 2,4 V, ve kterém se článek nachází krátce na počátku vybíjení. Toto plateau je spojeno s redukcí síry na polysulfidy vyššího řádu  $\text{Li}_2\text{S}_x$ , kde  $6 < x < 8$ . Následně napětí klesá k hodnotě 2,05 V ve druhém plateau, to je naopak velmi výrazné, je spojeno s redukcí na polysulfidy nižších řádů  $\text{Li}_2\text{S}_x$ .

Pokles vybíjecích kapacit je zobrazen také na obrázku 8.14 společně s účinností jednotlivých cyklů. V hodnotách je vidět pokles kapacity v průběhu první sady cyklů a stabilizace kapacity při druhé sadě cyklů. Článek dosahuje poměrně vysoké účinnosti v rozmezí 90 až 100 %. Kolísání může mít různé příčiny, protože se tyto výkyvy vyskytují především v první sadě cyklů, kdy dochází k poklesu kapacity, jsou tyto procesy pravděpodobně spojené s nevratnou ztrátou kapacity, například ztrátou elektrického kontaktu mezi redukčními produkty vybíjení a proudovým kolektorem. Dalším obvyklým procesem je tvorba pasivační SEI vrstvy na katodě a anodě. Účinnost prvního cyklu není uvedena, protože článek je po sestavení v nabitěm stavu.

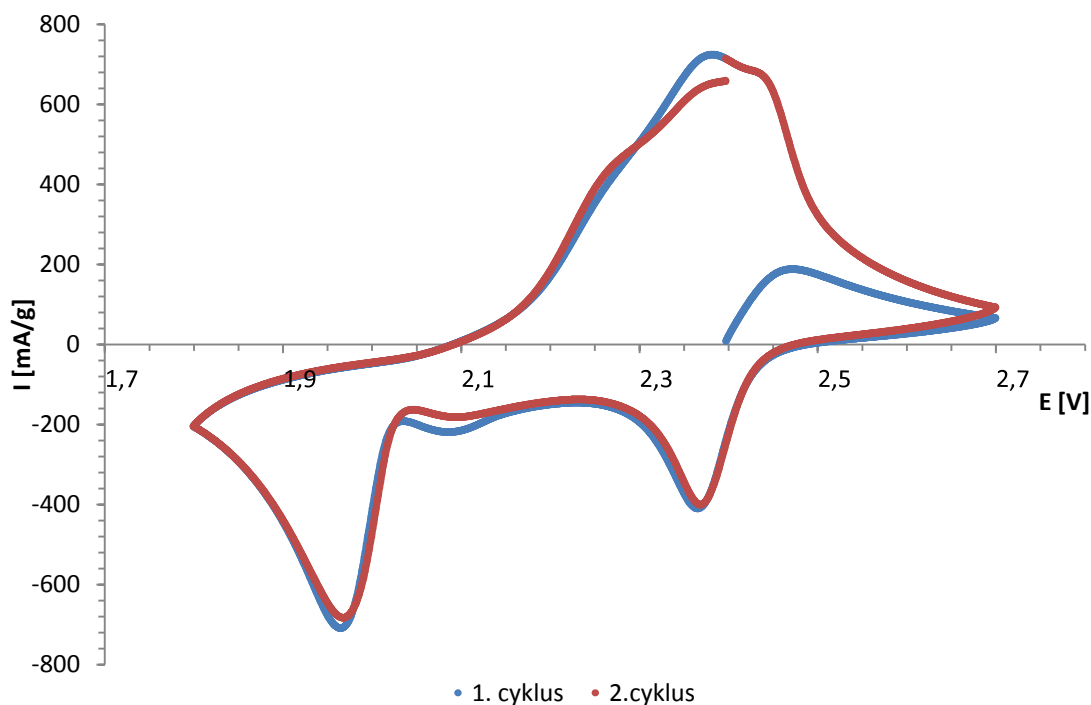


× Vybíjecí kapacity 1. sady × Vybíjecí kapacity 2. sady ● Účinnosti 1. sady ● Účinnosti 2. sady

Obr. 8.14: Vybíjecí kapacity a účinnost v rámci jednotlivých cyklů, mletí v planetárním mlýnu

Mezi první a druhou sadou GCPL byla provedena CV, jejíž voltametrické křivky jsou zobrazeny na obrázku 8.15. Proud je vztažen k hmotnosti aktivní hmoty v elektrodovém nánosu, konkrétně k samotné síře obsažené v materiálu. Z průběhů obou provedených cyklů je vidět, že tvar získaného voltamogramu elektrody s IVS odpovídá tvaru voltamogramu elektrod s elementární sírou. V oxidační části odpovídající vybíjení se nachází dva výrazné vrcholy. Ty odpovídají dvěma plateau

pozorovaným i při GCPL. Mírně se liší napěťové úrovně obou zjištěných plateau vůči průběhu elektrod s elementární sírou, to však může být způsobeno tím, že tento článek byl měřen pouze v cele pro dvoelektrodové zapojení bez referenční elektrody. Provedená CV na funkčním elektrodovém vzorku s IVS prokázala podobnost průběhu s ostatními sírovými materiály.

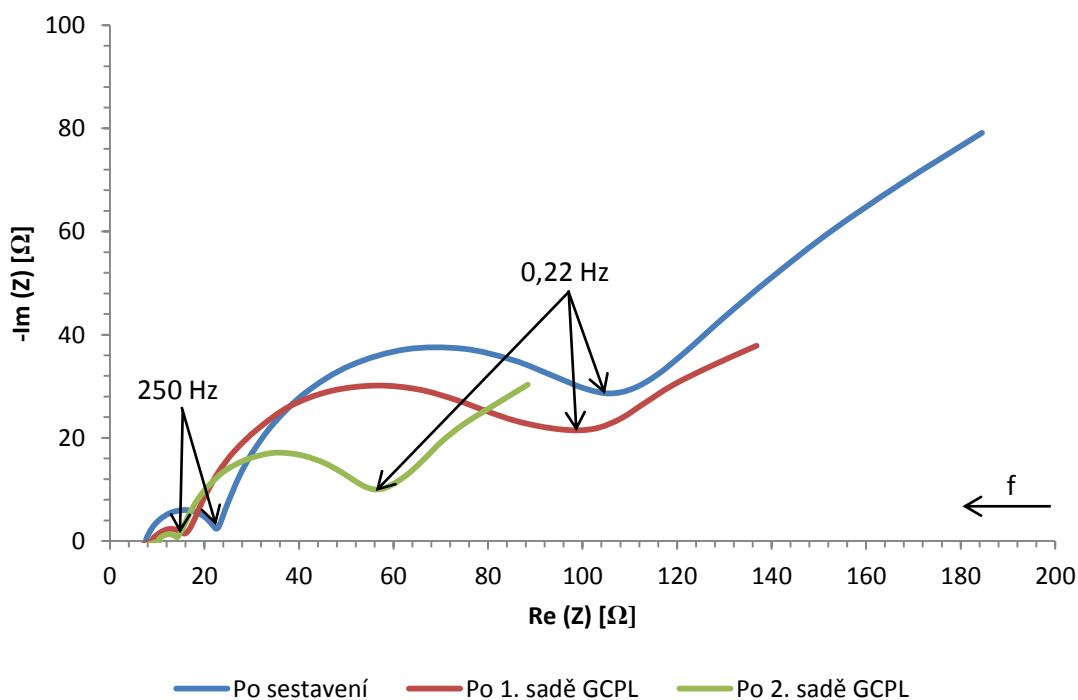


Obr. 8.15: Cyklický voltamogram článku, mletí v planetárním mlýnu

Po sestavení a po obou sadách GCPL byla provedena EIS. Průběhy jednotlivých měření jsou zobrazeny na obrázku 8.16. Ve všech průbězích se vyskytují dva částečně deformované oblouky, tomu odpovídá náhradní model zobrazený na obrázku 5.6. Tento model je však určen pro druhé plateau. Článek byl pokaždé měřen v nabitěm stavu, tedy tento model by neměl být vhodný a v průbězích by se měl vyskytovat pouze jeden oblouk. Pravděpodobně byl tento další oblouk způsoben sníženým kontaktem mezi jednotlivými částicemi SuperP mezi sebou a s aktivním materiálem IVS. Pomocí daného modelu náhradního obvodu byly průběhy velmi věrně nafitovány. Hodnoty prvků náhradního obvodu jsou uvedeny v tabulce 8.10. Místo parametrů prvků s konstantní fází jsou zde uvedeny hodnoty kondenzátorů získané výpočtem pomocí rovnice 10. Nepřesnost tím způsobená není příliš velká, neboť parametry  $n$  nabývaly hodnot v rozmezí 0,72 až 0,92, jak je uvedeno v tabulce, přičemž hodnota 1 náleží ideálnímu kondenzátoru. Z naměřených průběhů i v hodnotách náhradního obvodu jsou vidět určité změny. Průběh naměřený po sestavení se lišil mimo jiné z důvodu jiného napětí naprázdno, oproti průběhům po GCPL měl článek o 0,5 V nižší napětí.

Tab. 8.10: Hodnoty prvků náhradního obvodu použitého pro fitování odezev EIS

Prvek náhradního obvodu	Po sestavení	Po 1. sadě GCPL	Po 2. sadě GCPL
$R_e$ [ $\Omega$ ]	7,61	9,04	10,44
$C_k$ [ $\mu F$ ]	3,19	2,34	2,22
$n_k$ [-]	0,81	0,72	0,75
$R_g$ [ $\Omega$ ]	15,92	7,09	3,97
$C_{dl}$ [mF]	1,18	1,24	1,12
$n_{dl}$ [-]	0,92	0,81	0,85
$R_{ct}$ [ $\Omega$ ]	76,09	78,13	40,19
$R_w$ [ $\Omega$ ]	199,70	539,80	73,22
$t_w$ [s]	52,68	1415,00	49,29

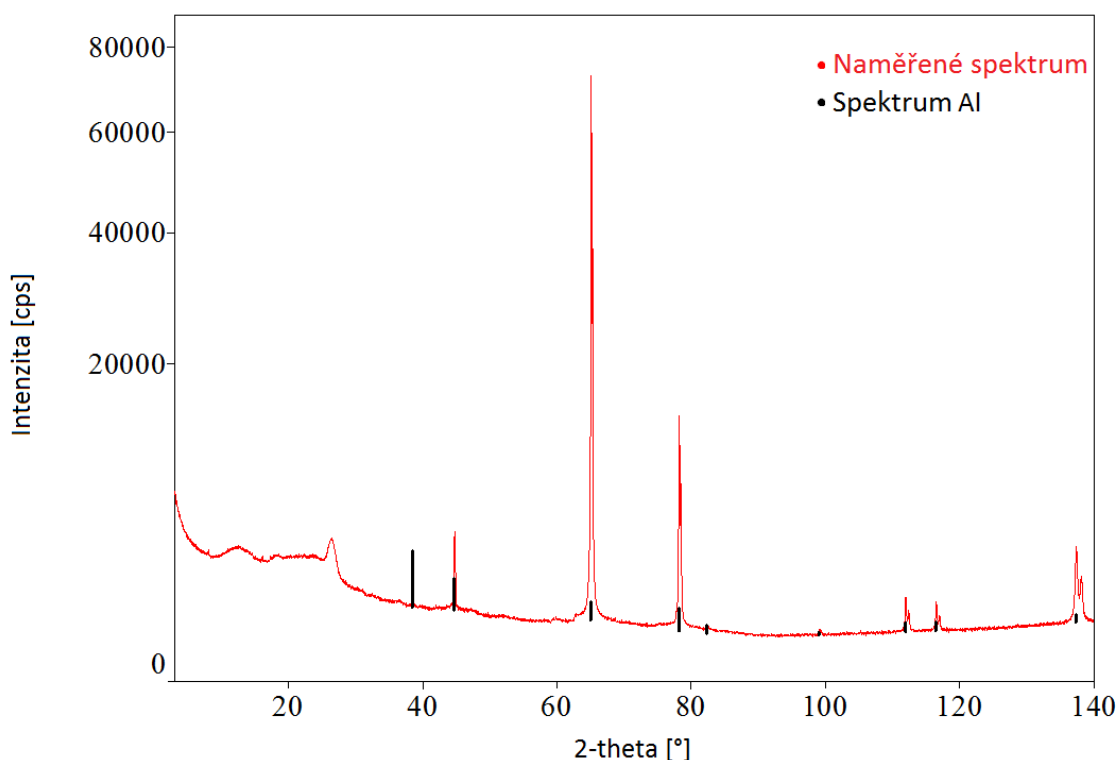


Obr. 8.16: Odezvy EIS článku, mletí v planetárním mlýnu

Z hodnot je vidět postupný nárůst odporu elektrolytu  $R_e$  spojený s jeho degradací. V tomto případě se vzhledem k rychlosti a míře nárůstu mohlo jednat o rozpouštění části materiálu, to by podporovala i zjištěná rozpustnost materiálů IVS v elektrolytických rozpouštědlech. Tím se mohlo snižovat množství lithných iontů nebo jejich pohyblivost a tak docházelo k nárůstu odporu. Mohlo se případně jednat i o tvorbu bariéry na lithné elektrodě, jejíž existence byla pozorována v člancích s elektrodami z elementární síry v rámci experimentů jiných autorů prováděných souběžně s touto prací. Tento jev tedy není nejspíše specifikem elektrod z IVS.

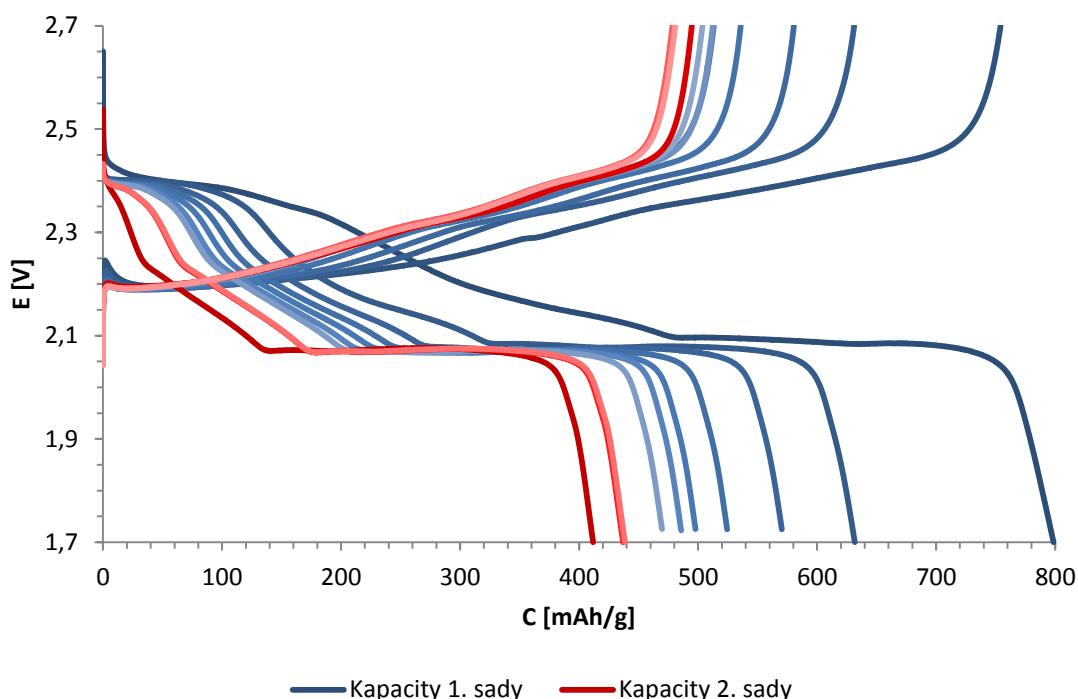
Přesnější informace by opět mohlo přinést měření s referenční elektrodou. Protože hodnota odporu  $R_g$  se postupně snižovala, stejně jako hodnota kondenzátoru  $C_k$ , je možné, že v průběhu cyklování článku docházelo ke strukturním změnám, které zlepšily kontakt částic.

Po ukončení měření byla na vysušené elektrodě provedena rentgenová difrakční analýza za účelem zkoumání výskytu krystalické síry vyloučené na elektrodě. Ta by se zde měla vyskytovat, protože v rámci cyklování by se teoreticky měla z IVS uvolňovat a tvořit sloučeniny  $Li_2S$  a při nabíjení potom zpětně  $S_8$ . Jak je vidět na difraktogramu na obrázku 8.17, žádná krystalická síra se na elektrodě nevyskytuje. Naměřené píky odpovídají hliníku z kolektorové folie. Vzhledem k absenci síry se materiál elektrody chová při nabíjení jinak, než bylo předpokládáno. Pro tento jev mohou existovat různá vysvětlení. Nejpravděpodobnější varianta předpokládá, že ani při dosažení konečného potenciálu nabíjení nedojde k vyloučení elementární síry na katodě a ta tak stále zůstává v elektrolytu rozpuštěná ve formě polysulfidů. Další variantou by mohl být stav, kdy se síra vylučuje v určité amorfnní formě podobné výchozímu polymeru IVS a není možné ji zachytit na XRD.



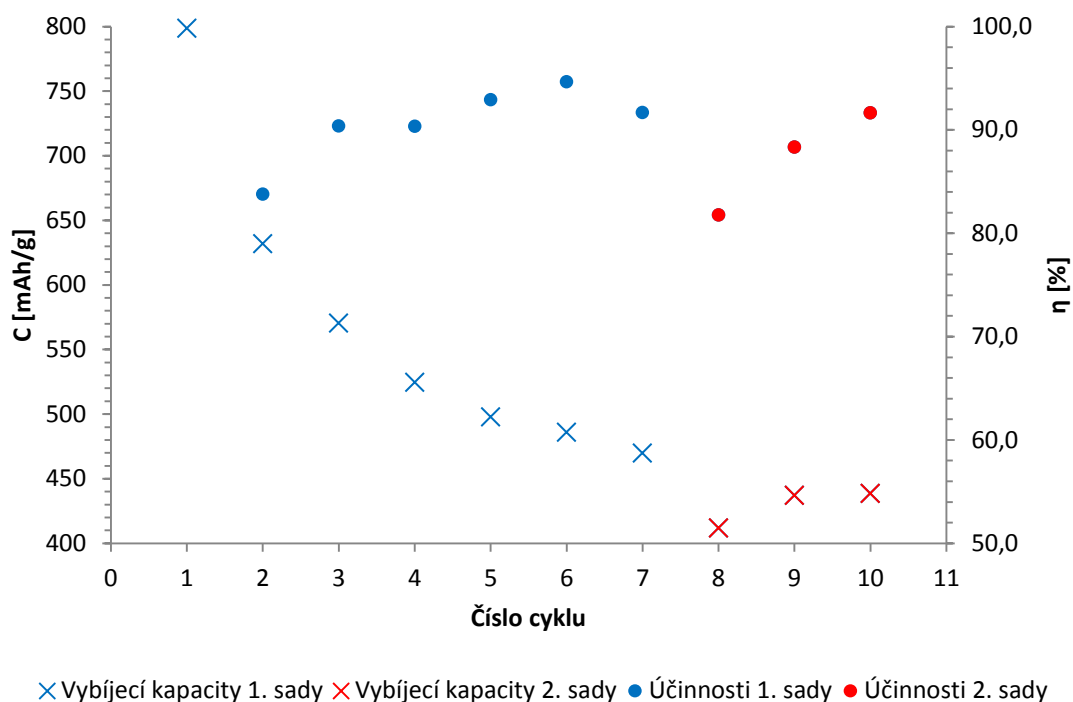
Obr. 8.17: Difraktogram XRD získaný post-mortem analýzou elektrody s IVS v nabitém stavu

V následující části jsou popsány výsledky měření elektrody, jejíž materiál byl mlet ve vibračním mlýnu namísto mlýna planetárního. Takto připravená elektroda měla větší hmotnost nánosu na kolektorové folii v porovnání s elektrodou popisovanou výše. V rámci první sady GCPL bylo provedeno sedm cyklů, spolu se třemi cykly druhé sady jsou zobrazeny v grafu na obrázku 8.18. V grafu jsou barevně odlišeny obě sady a s tím, jak se barva průběhů mění k světlejším odstínům, roste pořadové číslo daného cyklu. Kapacity jsou opět vztaženy k hmotnosti aktivní hmoty v elektrodovém nánosu, konkrétně k samotné síře obsažené v materiálu. Na obrázku 8.19 je zobrazen pokles vybíjecích kapacit společně s účinností jednotlivých cyklů.

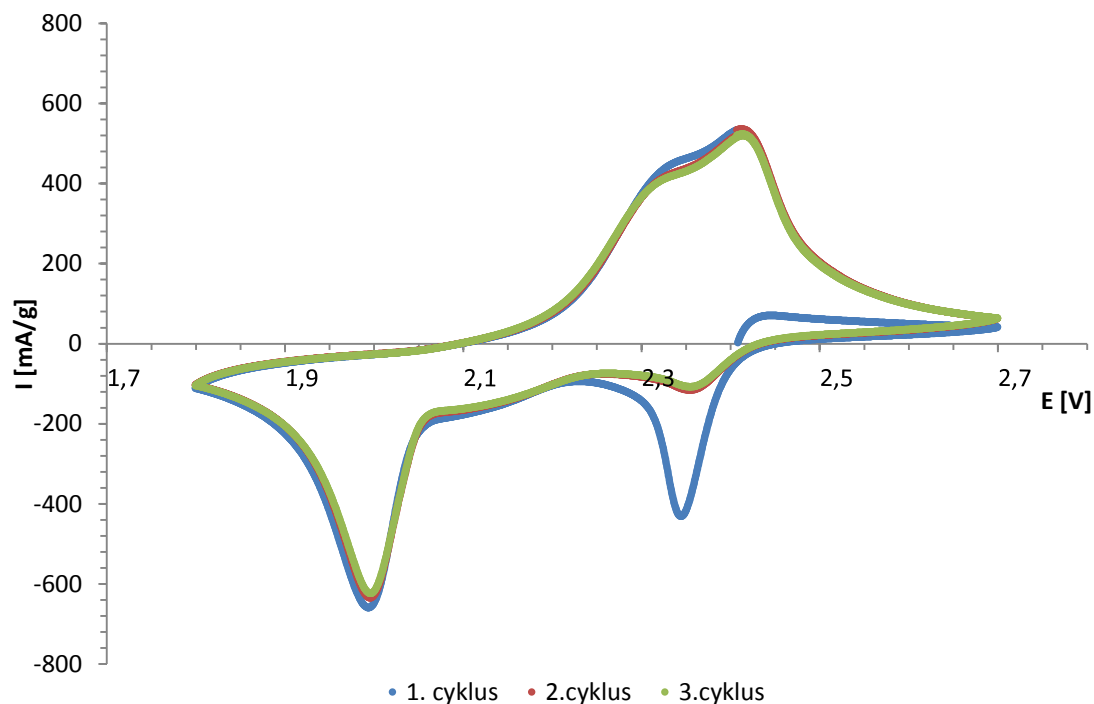


Obr. 8.18: Galvanostatické cyklování článku před a po CV, mletí ve vibračním mlýnu

V porovnání s první popisovanou elektrodou byla v tomto případě první vybíjecí kapacita větší, ale v průběhu cyklování docházelo ke strmějšímu poklesu kapacity, její pokles pokračoval i v druhé sadě po CV a zde je navíc patrné vymizení prvního plateau v rámci prvního cyklu po CV. Od prvního cyklu kapacity článku poklesla z 800 mAh/g až na 410 mAh/g po CV, v následujících cyklech se však ustálila okolo 440 mAh/g. Účinnost článku se pohybuje vesměs nad 90 %. Z voltamogramu na obrázku 8.20 je vidět, že mezi prvním a druhým cyklem došlo na elektrodě k zásadní změně, která způsobila výrazné zmenšení vrcholu odpovídajícího prvnímu plateau. Tvar je jinak obdobný jako v případě první elektrody. Proud je vztažen k hmotnosti aktivní hmoty v elektrodovém nánosu, konkrétně k samotné síře obsažené v materiálu.



Obr. 8.19: Vybíjecí kapacity a účinnost v rámci jednotlivých cyklů, mletí ve vibračním mlýnu



Obr. 8.20: Cyklický voltamogram článku, mletí ve vibračním mlýnu

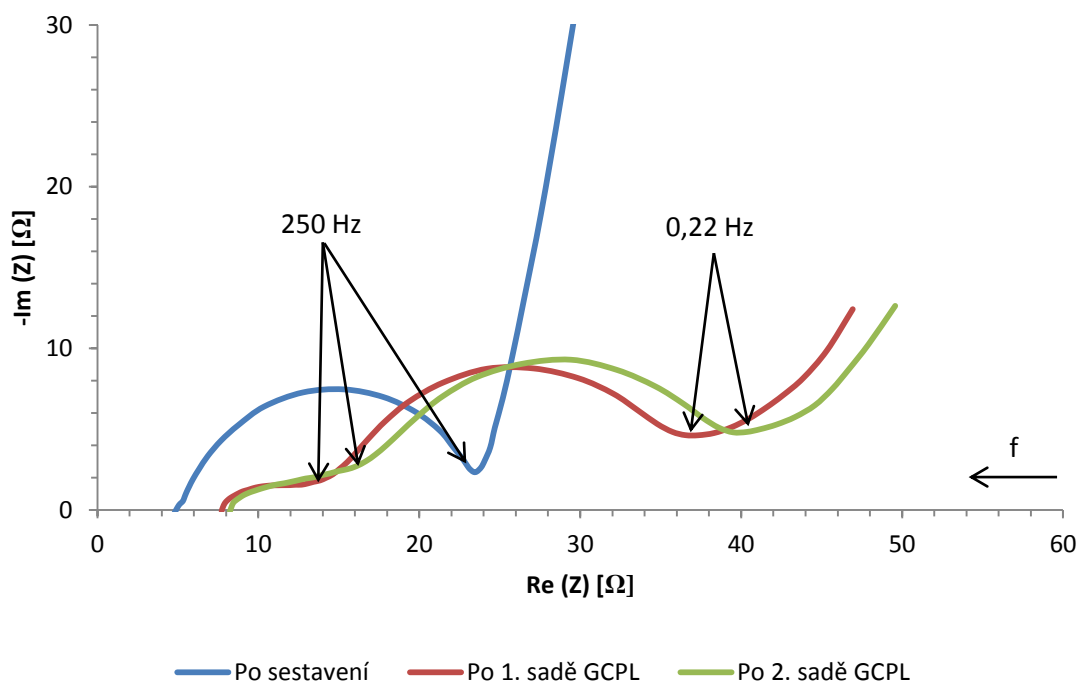
Po sestavení a po obou sadách GCPL byla provedena EIS. Průběhy jednotlivých měření jsou zobrazeny na obrázku 8.21. V prvním průběhu se vyskytuje pouze jeden částečně deformovaný oblouk, to je plně ve shodě s teorií a průběhu odpovídá model



zobrazený na obrázku 5.5. Po první sadě GCPL se však v odezvě EIS vyskytnul druhý výrazně deformovaný oblouk, jemu odpovídá náhradní model zobrazený na obrázku 5.6. Další oblouk byl pravděpodobně opět způsoben sníženým kontaktem mezi jednotlivými částicemi SuperP mezi sebou a s aktivním materiálem IVS. Pomocí daných modelů náhradního obvodu byly průběhy nařizovány. Hodnoty prvků náhradního obvodu jsou uvedeny v tabulce 8.11. Místo parametrů prvků s konstantní fází jsou zde uvedeny hodnoty kondenzátorů získané výpočtem pomocí rovnice 10. Nepřesnost tím způsobená není u hodnot  $C_{dl}$  příliš velká, neboť parametry  $n$  nabývaly hodnot v rozmezí 0,76 až 0,84. Z hodnot je opět patrný nárůst  $R_e$  v průběhu měření.

Tab. 8.11: Hodnoty prvků náhradního obvodu použitého pro fitování odezev EIS

Prvek náhradního obvodu	Po sestavení	Po 1. sadě GCPL	Po 2. sadě GCPL
$R_e$ [ $\Omega$ ]	5,11	7,72	8,23
$C_k$ [ $\mu F$ ]	-	4,49	12,50
$n_k$ [-]	-	0,59	0,49
$R_g$ [ $\Omega$ ]	-	6,10	9,16
$C_{dl}$ [mF]	$6,28 \cdot 10^{-3}$	1,56	1,71
$n_{dl}$ [-]	0,84	0,76	0,83
$R_{ct}$ [ $\Omega$ ]	18,84	23,30	21,90
$R_w$ [ $\Omega$ ]	47,81	40,90	52,43
$t_w$ [s]	0,76	106,10	153,60



Obr. 8.21: Odezvy EIS článku, mletí ve vibračním mlýnu

## 9 ZÁVĚR

Na základě studia známých postupů přípravy polymerní síry, především potom metody inverzní vulkanizace síry pomocí 1,3-diizopropenylbenzenu, byly syntetizovány sulfurizované polymerní materiály s různým poměrem vstupních prekurzorů. Tyto materiály mají velký potenciál jako elektroaktivní materiály pro kladné elektrody baterií lithium-síra, tato technologie však stále trpí řadou dosud nevyřešených negativních aspektů a studium nových polymerních materiálů s vysokým obsahem síry by mohlo přispět k jejich řešení.

Při inverzní vulkanizaci síry je důležitým faktorem teplota, při které dojde ke smíchání složek, v tomto případě šlo o přidání síťovadla 1,3-diizopropenylbenzenu. Síťovadlo se musí přidat, když teplota taveniny síry dosahuje 159 °C, jinak dochází k problémům s mísitelností obou materiálů. Poté se směs musí zahřát na 185 °C a na této teplotě udržovat po několik minut. Protože při přidání síťovadla se směs ochladí, což při přidávání většího množství způsobuje problémy, byl nalezen optimalizovaný postup. V tomto případě je k roztavené síře přidáno při 159 °C malé množství síťovadla, následně lze přimíchávat jeho libovolné množství, aniž by docházelo k problémům s mísitelností. Toho bylo s výhodou využito při syntéze tak, že většina síťovadla byla přidána až při teplotě 185 °C. Tím se omezilo odpařování síťovadla v průběhu zahřívání a usnadnilo se promísení obou látek, takže výsledný materiál se méně lišil od požadovaného složení a mísení proběhlo rovnoměrně.

Při zkoumání rozpustnosti vzorků inverzně vulkanizované síry bylo zjištěno, že NMP spolehlivě a téměř okamžitě rozpustí všechny testované vzorky. Tato rozpustnost je spojena nejspíše s interakcí NMP s 1,3-diizopropenylbenzenem obsaženým v materiálech. V delším časovém horizontu dochází v NMP i k rozpouštění jak samotné elementární síry, tak také k dalším změnám v NMP již rozpouštěné inverzně vulkanizované síře. Toto je pravděpodobně způsobeno rozkladem DIBu. Z tohoto důvodu je NMP naprosto nevhodné pro využití jako procesní rozpouštědlo při přípravě elektrod. Oproti tomu etanol je jako procesní rozpouštědlo vhodný, protože nedochází k žádným změnám na materiálu z inverzně vulkanizované síry v časovém období několika týdnů. K rozpouštění inverzně vulkanizované síry v běžně používaných elektrolytech dochází u všech připravených vzorků. Se zvyšující se koncentrací síťovadla ve vzorcích jejich rozpustnost roste a obecně je vyšší v rozpouštědlech DME, DOL než v rozpouštědlech EC, DMC.

Pro potvrzení krystalografické struktury materiálů z IVS je vhodná rentgenová difrakční analýza. Ta umožňuje s jistotou odlišit vzorky obsahující samotnou IVS a vzorky kontaminované nezreagovanou sírou. Vzhled difraktogramů se neliší pro různé

zastoupení výchozích složek v materiálu. V difraktogramech správně syntetizované IVS, ať už samotného materiálu nebo smíchaného s uhlíkem používaným pro zvýšení vodivosti, se nenachází žádné píky charakteristické pro krystalické materiály.

U připravených materiálů, které neobsahovaly nezreagovanou elementární síru, byla zkoumána měrná vodivost. Ta je obecně velmi malá a pro použití v elektrodových materiálech je nutné zvyšovat vodivost použitím dalších materiálů, typicky různých forem uhlíku. Zjištěné hodnoty vykazují mírný pokles měrné vodivosti spolu se vzrůstajícím obsahem síťovadla, respektive klesajícím obsahem síry. Tento pokles ale není nijak výrazný vzhledem k malé měrné vodivosti zkoumaných materiálů. Struktura inverzně vulkanizované síry pozitivně ovlivňuje měrnou vodivost oproti samotné amorfnní síře. K určitému maximu měrné vodivosti musí docházet při koncentraci síťovadla 30 a méně hm. % vzhledem k jeho negativnímu vlivu na měrnou vodivost a faktu, že samotná amorfnní síra má také měrnou vodivost nižší než zkoumané materiály.

Pro přípravu elektrod byl zvolen materiál s poměrem vstupních prekurzorů elementární síry a síťovadla 70:30 hm. %. Tento materiál byl pro charakterizaci vybrán proto, že ze všech vzorků má nejmenší rozpustnost v elektrolytu, největší měrnou vodivost a největší teoretickou kapacitu na celkovou hmotnost elektrody díky nejnižšímu obsahu síťovadla ze všech připravených vzorků. Výsledky galvanostatického cyklování a cyklické voltametrie ukázaly podobnost změřených průběhů elektrod s inverzně vulkanizovanou sírou s průběhy ostatních sírových materiálů. Ve vybíjecích charakteristikách jsou patrná dvě plateau a v oxidační části voltamogramu se nachází dva jim odpovídající vrcholy.

Rozdíl je však patrný z rentgenové difrakční analýzy provedené po ukončení měření na nabitě elektrodě vyjmuté z měřicí cely. Na elektrodě by měla být přítomna krystalická síra, která by měla vznikat v důsledku cyklování při vybíjení ze sloučenin  $\text{Li}_2\text{S}$ , na elektrodě se však žádná krystalická síra nevyskytuje. Vzhledem k její absenci se materiál elektrody chová při nabíjení jinak, než se předpokládalo. Pro tento jev mohou existovat různá vysvětlení. Nejpravděpodobnější varianta předpokládá, že ani při dosažení konečného potenciálu nabíjení nedojde k vyloučení elementární síry na katodě a ta tak stále zůstává v elektrolytu rozpuštěná ve formě polysulfidů. Další variantou by mohl být stav, kdy se síra vylučuje v určité amorfnní formě podobné výchozímu polymeru IVS. Elektrody však při měření nedosahovaly velké stability. Postupné snižování kapacity a změny v odezvách impedanční spektroskopie ukazovaly na strukturní změny elektrod například v podobě ztráty elektrického kontaktu mezi inverzně vulkanizovanou sírou, respektive redukčními produkty vybíjení, jednotlivými částicemi SuperP a proudovým kolektorem.

# LITERATURA

- [1] CHEN, Xiang, Tingzheng HOU, Kristin PERSSON a Qiang ZHANG. Combining theory and experiment in lithium–sulfur batteries: Current progress and future perspectives. *Materials Today* [online]. 2018 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.04.007. ISSN 13697021. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702118303511>
- [2] RAUH, R., K. ABRAHAM, G. PEARSON, J. SURPRENANT a S. BRUMMER. A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1979, **126**(4), 523-527 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1149/1.2129079. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2129079>
- [3] *Electric dry cells and storage batteries*. b.r. USA. US3043896A. Uděleno 1962-07-10.
- [4] CAO, Zhaoxia, Chao MA, Yujie JIA, Zhixian SUN, Hongyun YUE, Yanhong YIN a Shuting YANG. Activated clay of nest structure encapsulated sulfur cathodes for lithium–sulfur batteries. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(36), 28349-28353 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1039/C5RA02369F. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA02369F>
- [5] MIKHAYLIK, Yuriy a James AKRIDGE. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2004, **151**(11), 1969-1976 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1149/1.1806394. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1806394>
- [6] CHUNG, Woo, Jared GRIEBEL, Eui KIM et al. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials. *Nature Chemistry* [online]. 2013, **5**(6), 518-524 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1038/nchem.1624. ISSN 1755-4330. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nchem.1624>
- [7] The Yellow Sulfur Pyramids of Canada. In: *A Cosmobiologist's Dream* [online]. Graham Lau, 2016 [cit. 2018-12-05].
- [8] KAZDA, T., M. KRBAL, M. POUZAR, J. VONDRÁK, A. STRAKOVÁ, M. SLÁVIK, T. WAGNER a J.M. MACAK. Highly efficient and stable cryo-ground sulphur cathode for Li-S batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2016, **331**, 293-298 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.050. ISSN 03787753. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775316312125>
- [9] GRIEBEL, Jared, Richard GLASS, Kookheon CHAR a Jeffrey PYUN. Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense. *Progress in Polymer Science*

- [online]. 2016, **58**, 90-125 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670016300065>
- [10] FAIRBROTHER, Fred, Geoffrey GEE a G. MERRALL. The polymerization of sulfur. *Journal of Polymer Science* [online]. 1955, **16**(82), 459-469 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1002/pol.1955.120168231. ISSN 00223832. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1955.120168231>
- [11] CHIU, Jen. Visual Observation in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry* [online]. 1963, **35**(7), 933-934 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1021/ac60200a052. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60200a052>
- [12] KLEMENT, William. Study of the  $\lambda$  transition in liquid sulfur with a differential scanning calorimeter. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* [online]. 1974, **12**(4), 815-818 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1002/pol.1974.180120415. ISSN 00981273. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1974.180120415>
- [13] SCHENK, Peter. Zur Kenntnis der Schwefelmodifikationen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. 1955, **280**(1-3), 1-23 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1002/zaac.19552800102. ISSN 0044-2313. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/zaac.19552800102>
- [14] STEUDEL, Ralf. Liquid Sulfur Liquid Sulfur. *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, **230**, 81-116 [cit. 2018-12-04]. Topics in Current Chemistry. DOI: 10.1007/b12111. ISBN 978-3-540-40191-9. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/b12111>
- [15] KENNEDY, Stephen a John WHEELER. Free-radical concentration in doped sulfur. Theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1983, **87**(20), 3961-3966 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1021/j100243a033. ISSN 0022-3654. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100243a033>
- [16] *Vulcanizable compounds and vulcanized products derived therefrom*. b.r. USA. US1890231A. Uděleno 1932-12-06.
- [17] CURRELL, B., A. WILLIAMS, A. MOONEY a B. NASH. Plasticization of Sulfur. *New Uses of Sulfur* [online]. WASHINGTON, D. C: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1975, **140**, 1-17 [cit. 2018-12-04]. Advances in Chemistry. DOI: 10.1021/ba-1975-0140.ch001. ISBN 0-8412-0218-4. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1975-0140.ch001>
- [18] BLIGHT, L., B. CURRELL, B. NASH, R. SCOTT a C. STILLO. Preparation and Properties of Modified Sulfur Systems. *New Uses of Sulfur—II* [online].

- WASHINGTON, D. C: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1978, **165**, 13-30 [cit. 2018-12-04]. Advances in Chemistry. DOI: 10.1021/ba-1978-0165.ch002. ISBN 0-8412-0391-1. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1978-0165.ch002>
- [19] EMSLEY, John a David GRIFFITHS. POLYMERIZATION, DEPOLYMERIZATION AND DESULPHURIZATION OF A 1,2,3-TRITHIOLAN. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* [online]. 2006, **9**(2), 227-230 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1080/03086648008078244. ISSN 0308-664X. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03086648008078244>
- [20] PENCZEK, Stanisław, Romuald ŚLAZAK a Andrzej DUDA. Anionic copolymerisation of elemental sulphur. *Nature* [online]. 1978, **273**(5665), 738-739 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1038/273738a0. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/273738a0>
- [21] DUDA, Andrzej a Stanislaw PENCZEK. Anionic copolymerization of elemental sulfur with propylene sulfide. *Macromolecules* [online]. 1982, **15**(1), 36-40 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1021/ma00229a007. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00229a007>
- [22] SCHMIDT, Max a Eckhard WEISSFLOG. Copolymerization of Tetrameric Thioformaldehyde with Oligomeric Thioformaldehydes, Substituted Analogs, or Sulfur. *Angewandte Chemie International Edition in English* [online]. 1978, **17**(1), 51-52 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1002/anie.197800511. ISSN 0570-0833. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.197800511>
- [23] GRIEBEL, Jared, Ngoc NGUYEN, Andrei ASTASHKIN, Richard GLASS, Michael MACKAY, Kookheon CHAR a Jeffrey PYUN. Preparation of Dynamic Covalent Polymers via Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur. *ACS Macro Letters* [online]. 2014, **3**(12), 1258-1261 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1021/mz500678m. ISSN 2161-1653. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/mz500678m>
- [24] DIRLAM, Philip, Adam SIMMONDS, Tristan KLEINE et al. Inverse vulcanization of elemental sulfur with 1,4-diphenylbutadiyne for cathode materials in Li-S batteries. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(31), 24718-24722 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1039/C5RA01188D. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA01188D>
- [25] DIRLAM, Philip, Adam SIMMONDS, R. SHALLCROSS et al. Improving the Charge Conductance of Elemental Sulfur via Tandem Inverse Vulcanization and Electropolymerization. *ACS Macro Letters* [online]. 2015, **4**(1), 111-114 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1021/mz500730s. ISSN 2161-1653. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/mz500730s>

- [26] SHIM, Joongpyo, Kathryn STRIEBEL a Elton CAIRNS. The Lithium/Sulfur Rechargeable Cell. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2002, **149**(10), 1321-1325 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1149/1.1503076. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1503076>
- [27] ZHANG, X., H. XIE, C.-S. KIM, K. ZAGHIB, A. MAUGER a C.M. JULIEN. Advances in lithium—sulfur batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2017, **121**, 1-29 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1016/j.mser.2017.09.001. ISSN 0927796X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X1730075X>
- [28] XU, Zheng-Long, Jang-Kyo KIM a Kisuk KANG. Carbon nanomaterials for advanced lithium sulfur batteries. *Nano Today* [online]. 2018, **19**, 84-107 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1016/j.nantod.2018.02.006. ISSN 17480132. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013217305182>
- [29] FAN, Xiaojing, Wenwei SUN, Fancheng MENG, Aiming XING a Jiehua LIU. Advanced chemical strategies for lithium—sulfur batteries: A review. *Green Energy & Environment* [online]. 2018, **3**(1), 2-19 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1016/j.gee.2017.08.002. ISSN 24680257. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468025717301139>
- [30] SUN, Zhenjie, Min XIAO, Shuanjin WANG, Dongmei HAN, Shuqin SONG, Guohua CHEN a Yuezhong MENG. Sulfur-rich polymeric materials with semi-interpenetrating network structure as a novel lithium—sulfur cathode. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2014, **2**(24), 9280-9286 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1039/c4ta00779d. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c4ta00779d>
- [31] DING, Bing, Zhi CHANG, Guiyin XU, Ping NIE, Jie WANG, Jin PAN, Hui DOU a Xiaogang ZHANG. Nanospace-Confinement Copolymerization Strategy for Encapsulating Polymeric Sulfur into Porous Carbon for Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2015, **7**(21), 11165-11171 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1021/acsami.5b00870. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b00870>
- [32] YAMABUKI, Kazuhiro, Kanae ITAOKA, Takahiro SHINCHI, Nobuko YOSHIMOTO, Kazuhide UENO a Hiromori TSUTSUMI. Soluble sulfur-based copolymers prepared from elemental sulfur and alkenyl alcohol as positive active material for lithium-sulfur batteries. *Polymer* [online]. 2017, **117**, 225-230 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.04.040. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386117304184>
- [33] GHOSH, Arnab, Swapnil SHUKLA, Gaganpreet KHOSLA, Bimlesh LOCHAB a Sagar MITRA. Sustainable Sulfur-rich Copolymer/Graphene Composite as Lithium-Sulfur Battery Cathode with Excellent Electrochemical Performance.

- Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(1) [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1038/srep25207. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/srep25207>
- [34] WEI, Yangyang, Xiang LI, Zhen XU et al. Solution processible hyperbranched inverse-vulcanized polymers as new cathode materials in Li–S batteries. *Polymer Chemistry* [online]. 2015, **6**(6), 973-982 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1039/C4PY01055H. ISSN 1759-9954. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4PY01055H>
- [35] MEYER, Beat. Elemental sulfur. *Chemical Reviews* [online]. 1976, **76**(3), 367-388 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1021/cr60301a003. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr60301a003>
- [36] BOROS, Èva, Martyn EARLE, Manuela GÎLEA et al. On the dissolution of non-metallic solid elements (sulfur, selenium, tellurium and phosphorus) in ionic liquids. *Chem. Commun* [online]. 2010, **46**(5), 716-718 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1039/B910469K. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B910469K>
- [37] RIGAKU. *Basic principles of X-ray diffraction*. Tokyo, b.r., 255 s.
- [38] WARREN, B. a J. BURWELL. Information card for entry 1011160: The structure of rhombic sulphur. In: *Crystallography Open Database* [online]. Cambridge: Day, b.r. [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <http://www.crystallography.net/cod/1011160.html>
- [39] MIKULČÁK, Jiří, Jura CHARVÁT, Martin MACHÁČEK a František ZEMÁNEK. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky a vzorce pro střední školy*. Praha: Prometheus, 2003. ISBN 978-80-7196-264-9.
- [40] PLOCR, Radek. *Automatizované pracoviště pro stejnosměrná měření*. Brno, 2009, 55 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Ing. Zdenka Rozsivalová.
- [41] ČECH, Ondřej. *Elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory*. Brno, 2015, 113 s. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [42] DVOŘÁK, Petr. *Materiály pro superkondenzátory*. Brno, 2014, 85 s. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [43] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Gamry Instrument* [online]. Warminster: Gamry Instruments, 2016 [cit. 2016-12-05]. Dostupné z: <http://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [44] CHLADIL, Ladislav, ed. *Lithium Batteries Summer School: book of manuals for*



- laboratory experiments*. Edition: first. Brno: University of Technology, 2016, 51 s. ISBN 9788021453944.
- [45] YUAN, Lixia, Xinping QIU, Liquan CHEN a Wentao ZHU. New insight into the discharge process of sulfur cathode by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources* [online]. 2009, **189**(1), 127-132 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.033. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775308019484>
- [46] Calculator for Capacitance from CPE parameters. *An Electrochemistry Resource for Reference Electrodes, Electrochemical Impedance, Instrumentation* [online]. Fernandina Beach: Peterson, 2014 [cit. 2017-05-21]. Dostupné z: <http://www.consultrsr.net/resources/eis/cpecalc.htm>
- [47] EL-CELL. *User Manual: ECC - Ref, Electrochemical test cell with reference electrode*. Hamburg, 2016, 18 s. Dostupné také z: [https://el-cell.com/wp-content/uploads/downloads/manuals/Manual\\_ECC-Ref\\_Release\\_2.43.pdf](https://el-cell.com/wp-content/uploads/downloads/manuals/Manual_ECC-Ref_Release_2.43.pdf)
- [48] SERWAY, Raymond. *Principles of physics*. 2nd ed. Fort Worth: Saunders College Pub., 1998. ISBN 978-0-03-020457-9.

# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Příklad uložené síry získané při rafinaci ropy [7] .....	11
Obr. 1.1: Princip činnosti Li-S baterií a) proces vybíjení, b) proces nabíjení [9].....	12
Obr. 2.1: Příklady kondenzačních kopolymeračních reakcí tvořících polysulfidy [9] ...	15
Obr. 2.2: Schéma demonstrující radikálovou kopolymeraci syntézy polysulfidů [9] ....	16
Obr. 2.3: a) Aniontová; b) Kationtová kopolymerace $S_8$ s cyklickými monomery síry [9] .....	17
Obr. 2.4: Schematické znázornění mikrostruktury polymeru s různým poměrem $S_8$ a DIB [9].....	19
Obr. 3.1: Postup syntézy ve vodě rozpustného sulfurizovaného polymeru [34] .....	22
Obr. 5.1: Difrakce záření na dvojvrstvě.....	24
Obr. 5.2: Rentgenové difrakční spektrum krystalické síry [38] .....	25
Obr. 5.3: Tříelektroodový rovinný systém [40] .....	26
Obr. 5.4: Typické impedanční spektrum článku [44; 45] .....	29
Obr. 5.5: Náhradní model pro první plateau [45] .....	30
Obr. 5.6: Náhradní model pro druhé plateau [45].....	30
Obr. 6.1: Aparatura pro syntézu IVS .....	32
Obr. 6.2: IVS odlitá na skle s obsahem síry postupně zleva 70, 60, 50 a 40 hm. % .....	33
Obr. 6.3: Namletá IVS s obsahem síry postupně zleva 70, 60, 50 a 40 hm. % .....	34
Obr. 6.4: Třecí miska s kompozitem připraveným v planetárním mlýnu.....	34
Obr. 6.5: Přípravek pro testování elektrochemického článku EL-CELL ECC-Ref [47] 35	
Obr. 8.1: Závislost napětí na kapacitě úvodního vzorku během 1. až 4. cyklu .....	38
Obr. 8.2: Závislost napětí na čase měření úvodního vzorku během 1. až 4. cyklu.....	38
Obr. 8.3: Pozorování rozpustnosti IVS a $S_8$ v NMP a etanolu po dvou týdnech.....	40
Obr. 8.4: Pozorování rozpustnosti IVS a $S_8$ v NMP a etanolu po čtyřech měsících .....	41
Obr. 8.5: Pozorování rozpustnosti IVS s obsahem síry 70 hm. %.....	43
Obr. 8.6: Pozorování rozpustnosti IVS s obsahem síry 60 hm. %.....	43
Obr. 8.7: Pozorování rozpustnosti IVS s obsahem síry 50 hm. %.....	44
Obr. 8.8: Pozorování rozpustnosti IVS s obsahem síry 40 hm. %.....	45
Obr. 8.9: Difraktogram XRD IVS obsahující nezreagovanou krystalickou síru .....	46
Obr. 8.10: Difraktogram XRD čisté IVS .....	47
Obr. 8.11: Difraktogram XRD IVS smíchané s amorfním uhlíkem v poměru 2:1 .....	47
Obr. 8.12: Hodnoty konduktivity materiálů IVS .....	49
Obr. 8.13: Galvanostatické cyklování článku před a po CV, mletí v planetárním mlýnu .....	50
Obr. 8.14: Vybíjecí kapacity a účinnost v rámci jednotlivých cyklů, mletí v planetárním mlýnu .....	51

Obr. 8.15: Cyklický voltamogram článku, mletí v planetárním mlýnu .....	52
Obr. 8.16: Odezvy EIS článku, mletí v planetárním mlýnu .....	53
Obr. 8.17: Difraktogram XRD získaný post-mortem analýzou elektrody s IVS v nabitém stavu .....	54
Obr. 8.18: Galvanostatické cyklování článku před a po CV, mletí ve vibračním mlýnu	55
Obr. 8.19: Vybíjecí kapacity a účinnost v rámci jednotlivých cyklů, mletí ve vibračním mlýnu .....	56
Obr. 8.20: Cyklický voltamogram článku, mletí ve vibračním mlýnu .....	56
Obr. 8.21: Odezvy EIS článku, mletí ve vibračním mlýnu.....	57

## SEZNAM TABULEK

Tab. 8.1: Rozpustnost IVS a elementární síry v NMP a etanolu po dvou týdnech .....	40
Tab. 8.2: Rozpustnost IVS a elementární síry v NMP a etanolu po čtyřech měsících ...	41
Tab. 8.3: Rozpustnost IVS z S8:DIB v poměru 70:30 hm. % .....	42
Tab. 8.4: Rozpustnost IVS z S8:DIB v poměru 60:40 hm. % .....	43
Tab. 8.5: Rozpustnost IVS z S8:DIB v poměru 50:50 hm. % .....	44
Tab. 8.6: Rozpustnost IVS z S8:DIB v poměru 40:60 hm. % .....	44
Tab. 8.7: Naměřené hodnoty odporu v $T\Omega$ vzorků materiálů z IVS .....	48
Tab. 8.8: Naměřené tloušťky v mm vzorků materiálů z IVS.....	49
Tab. 8.9: Hodnoty konduktivity materiálů IVS .....	49
Tab. 8.10: Hodnoty prvků náhradního obvodu použitého pro fitování odezev EIS .....	53
Tab. 8.11: Hodnoty prvků náhradního obvodu použitého pro fitování odezev EIS .....	57

## SEZNAM ZKRATEK

BF <sub>3</sub>	Lewisova kyselina
CS <sub>2</sub>	Sírouhlík
CV	Cyklická voltametrie
DEB	1,3-diethynylbenzen
DIB	1,3-diizopropenylbenzen
DMC	Dimethylkarbonát
DME	1,2-dimetoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMPA	2,2-dimethoxy-2-phenyl-acetophenon
DOL	1,3-dioxolan
DPT	3-(dimethylamino)-1-propanethiol
DVB	Divinylbenzen
EC	Etylen karbonát
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
GCPL	Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením
GO	Oxid grafenu
HDI	Hexamethylen diisokyanát
IVS	Inverzní vulkanizace síry
IVS	Inverzně vulkanizovaná síra
Li-Ion	Lithno-iontová baterie
LiNO <sub>3</sub>	Dusičnan lithný
Li-S	Lithium-sírová baterie
LiTFSI	Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imid
Na-S	Sodík-sírová baterie
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
PVDF	Polyvinylidenfluorid
rGO	Redukovaný oxid grafenu
ROP	Polymerizace za otevření kruhu
RTG	Rentgenové záření
Sty-ProDOT	3,4-propylenoxydithiofen
THF	Tetrahydrofuran
UDOL	10-undecen-1-ol
XRD	Rentgenová difraktografie